

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**MATERIALES HIDROFÓBICOS MICRO Y NANOESTRUCTURADOS
BASADOS EN DESECHOS POLIMÉRICOS PARA LA REMEDIACIÓN
DE DERRAMES DE PETRÓLEO**

POR

IQ. CYNTHIA ESTEPHANYA IBARRA TORRES

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE LOS
MATERIALES**

DICIEMBRE, 2018

**“Materiales hidrofóbicos micro y nanoestructurados basados en desechos
poliméricos para la remediación de derrames de petróleo”**

Aprobación de la Tesis:

Dr. Boris Ildusovich Kharissov
Presidente

Dra. María Idalia del Consuelo Gómez de la Fuente
Secretaria

Dr. Víctor Manuel Jiménez Pérez
Vocal

DRA. MA. ARACELI HERNÁNDEZ RAMÍREZ
Sub-Directora de Posgrado

Agradecimientos

A CONACYT, por la beca otorgada, la cual me permitió seguir con mis estudios y obtener el grado de maestro en ciencias con orientación en química de los materiales.

A La Universidad Autónoma de Nuevo León, especialmente a la Facultad de Ciencias Químicas y al Laboratorio de Materiales I, por permitirme utilizar sus instalaciones para realizar el proyecto, además, gracias a sus excelentes investigadores, quienes me apoyaron en el aprendizaje de cosas nuevas y contribuyeron de forma importante al desarrollo del proyecto.

Al Dr. Boris Ildusovich Kharissov, por permitirme trabajar con él, por sus ánimos y por su continuo apoyo para llevar a cabo este proyecto.

A la Dra. Thelma Elizabeth Serrano Quezada, por su tiempo, por su apoyo y sus consejos, su ayuda fue invaluable para realizar este proyecto.

A mis padres, Victor Ibarra Martínez y Leticia Torres López, por haberme forjado como la persona que soy en la actualidad, por sus enseñanzas, por su tiempo y dedicación como padres, por siempre estar conmigo y, sobre todo, por su apoyo y aliento incondicional en todas las decisiones que he tomado.

Resumen

Cynthia Estephanya Ibarra Torres

Fecha de graduación: Diciembre, 2018

Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas

Título: Materiales hidrofóbicos micro y nanoestructurados basados en desechos poliméricos para la remediación de derrames de petróleo.

Número de páginas: 70 Candidato para el grado de Maestría en Ciencias
con Orientación en Química de los Materiales

Campo de estudio: Ciencia de los materiales

Propósito y método de estudio: El número creciente de accidentes por derrame de petróleo causa daños ecológicos a largo plazo, especialmente en el medio ambiente acuático. En los últimos años, el interés en los materiales poliméricos como métodos de remediación de derrames de petróleo ha aumentado debido a su bajo costo, alta estabilidad y reciclabilidad. La limpieza de derrames de hidrocarburos puede llevarse a cabo por muchos métodos y técnicas, siendo los absorbentes los más atractivos debido a la posibilidad de recolección y eliminación completa del hidrocarburo in situ de la superficie del agua sin causar efectos adversos al ambiente. Es debido a esto que, en busca de contribuir a dar solución a los dos problemas ambientales mencionados, el objetivo de este trabajo es el desarrollo de un nuevo material absorbente utilizando como base desechos poliméricos para su aplicación en la recuperación de petróleo en derrames.

Contribución y conclusión: Se obtuvieron esponjas a partir de desechos de polietilentereftalato (PET) y poliuretano (PU), utilizando plantillas de cloruro de sodio, variando la concentración de PU, posteriormente se hidrofobizaron con nanopartículas de SiO₂ y NTC.

Índice

1. Introducción	1
1.1 El petróleo	1
1.2 Derrames de Petróleo	2
1.3 Polímeros: Producción y problemática	4
1.4 Justificación	5
2. Marco teórico	6
2.1 Antecedentes	6
2.1.1 Materiales sorbentes	6
2.1.2 Hidrofobización	8
2.1.3 Técnicas y métodos para la elaboración de materiales sorbentes	10
2.1.4 Esponjas	11
2.1.5 Fibras	14
2.1.6 Láminas y películas	14
2.1.7 Uso de plantillas para obtención de polímeros porosos	17
2.2 Aportación científica	18
2.3 Hipótesis	19
2.4 Objetivo general	19
2.5 Objetivos específicos	19
3. Materiales y métodos	21
3.1 Formación de plantillas	21
3.2 Formación de esponjas	22
3.3 Síntesis de nanopartículas de SiO ₂	23
3.4 Hidrofobización	24
3.5 Pruebas de absorción	24
3.6 Técnicas de caracterización	25
3.6.1 Difracción de Rayos X	25
3.6.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	26
3.6.3 Espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR)	27
4. Resultados y discusión	29
4.1 Plantillas de Sal	29
4.2 Esponjas de PET y PET-PU	31
4.3 Nanopartículas de SiO ₂	39

4.4 Hidrofobización de las esponjas de PET y PET-PU.....	42
4.5 Pruebas de absorción	51
5. Conclusiones	57
6. Recomendaciones.....	59
7. Referencias	60

Lista de figuras

Figura 1 Exportación de petróleo crudo. ²	1
Figura 2 Peores desastres de derrame de petróleo en el mundo. ⁸	3
Figura 3 Producción mundial de plásticos de 1950 a 2015 (en millones de toneladas métricas). ¹⁶	5
Figura 4 Métodos selectos utilizados para la elaboración de sorbentes utilizando polímeros. ²⁰⁻³³	10
Figura 5 a) Plantillas de azúcar obtenidas por molde b) Esponja de PDMS.	18
Figura 6 Sal humedecida para su posterior moldeado.	21
Figura 7 Proceso para la formación de esponjas de PET y PET-PU.....	23
Figura 8 Imagen de microscopía óptica de a) Sal de mesa, b) y c) Sal de grano y d) sal de mesa molida.	30
Figura 9 Plantillas de cloruro de sodio a) Sal de mesa molida, b) Sal de mesa y c) Sal de grano.	31
Figura 10 Espectroscopía IR de a) PET (materia prima), b) Esponja de PET (polímero poroso).	32
Figura 11 Espectroscopía IR para esponjas de a) Poliuretano, b) compósito 5% PU, c) compósito 10% PU y d) compósito 15% PU.....	33
Figura 12 Estructura molecular del PU.....	33
Figura 13 Imágenes de microscopía SEM para esponjas de PET a) Plantilla de sal molida, b) Plantilla de sal de mesa y c) Plantilla de sal de grano.	35
Figura 14 Imágenes de microscopía SEM para esponjas de PET-PU a) Plantilla de sal molida, b) Plantilla de sal de mesa y c) Plantilla de sal de grano.	36
Figura 15 Análisis termogravimétrico para el PET y PU (materias primas) y para las esponjas obtenidas.....	38
Figura 16 Espectro de DRX para las esponjas obtenidas de PET y PET-PU.	39
Figura 17 Espectro de DRX para nanopartículas de SiO ₂	40
Figura 18 Análisis por FTIR SiO ₂	41
Figura 19 Imagen por SEM SiO ₂	42
Figura 20 Esponja PET-PU hidrofobizada con nanopartículas de SiO ₂ , a) Esponja de PET, b) Esponja PET-PU	43
Figura 21 Esponja de PET-PU tratada con SiO ₂ (suspensión de 0.35 g de SiO ₂ en 70 ml de THF)	43
Figura 22 Fotografía de una esponja de PET-PU (15% PU) después de hidrofobizarse.	44
Figura 23 Imágenes de SEM para esponjas de PET obtenidas a partir de plantillas de sal de grano hidrofobizadas con: a) Nanopartículas de SiO ₂ (Valor bajo), b) Nanotubos de carbono (Valor bajo) y c) Nanotubos de carbono (Valor alto).....	46
Figura 24 Imágenes de SEM para esponjas de PET-PU (5% PU) obtenidas a partir de plantillas de sal de mesa hidrofobizadas con: a) Nanopartículas de SiO ₂ (Valor bajo), b) Nanotubos de carbono (Valor bajo) y c) Nanotubos de carbono (Valor alto).....	48

Figura 25 Imágenes de SEM para esponjas de PET-PU (10% PU) obtenidas a partir de plantillas de sal de mesa hidrofobizadas con: a) Nanopartículas de SiO_2 (Valor bajo), b) Nanotubos de carbono (Valor bajo) y c) Nanotubos de carbono (Valor alto).....	50
Figura 26 Capacidad de absorción para esponjas de poliuretano.....	56

Lista de tablas

Tabla 1 Materiales absorbentes utilizando polímeros.....	16
Tabla 2 Diseño de experimentos para la formación de esponjas.	23
Tabla 3 Diseño de experimentos para hidrofobizar esponjas poliméricas.	24
Tabla 4 Capacidad de absorción para esponjas de PET sin hidrofobizar	51
Tabla 5 Capacidad de absorción para esponjas de PET-PU (PU al 5%) sin hidrofobizar	51
Tabla 6 Capacidad de absorción para esponjas de PET-PU (PU al 10%) sin hidrofobizar	52
Tabla 7 Capacidad de absorción para esponjas de PET utilizando plantillas de sal de grano (hidrofobizadas).....	53
Tabla 8 Capacidad de absorción para esponjas de PET-PU (PU al 5%) utilizando plantillas de sal de mesa (hidrofobizadas).....	54
Tabla 9 Capacidad de absorción para esponjas de PET-PU (PU al 10%) utilizando plantillas de sal de mesa (hidrofobizadas).....	54

Lista de Abreviaturas

SEM	Microscopía electrónica de barrido
DRX	Difracción de rayos-X
FTIR	Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier
TG-DTA	Análisis termogravimétrico
PET	Polietilentereftalato
PU	Poliuretano
PDMS	Polidimetilsiloxano
NTC	Nanotubos de carbono
Q	Capacidad de absorción
TEOS	Tetraetilortosilicato
THF	Tetrahidrofurano

1. Introducción

1.1 El petróleo

El petróleo es una mezcla compleja natural de compuestos de carbono, entre los que predominan los hidrocarburos saturados, siendo los hidrocarburos compuestos orgánicos formados únicamente por átomos de carbono e hidrógeno. Las características físicas y químicas del petróleo crudo varían notablemente de un campo de producción a otro e incluso dentro del mismo yacimiento.¹

En México, la producción de petróleo crudo en el periodo de Enero-Agosto 2018 fue en promedio de 2.116 millones de barriles diarios, de los cuales se exportaron 1.206 millones de barriles diarios de acuerdo a como se puede apreciar en la Figura 1.²

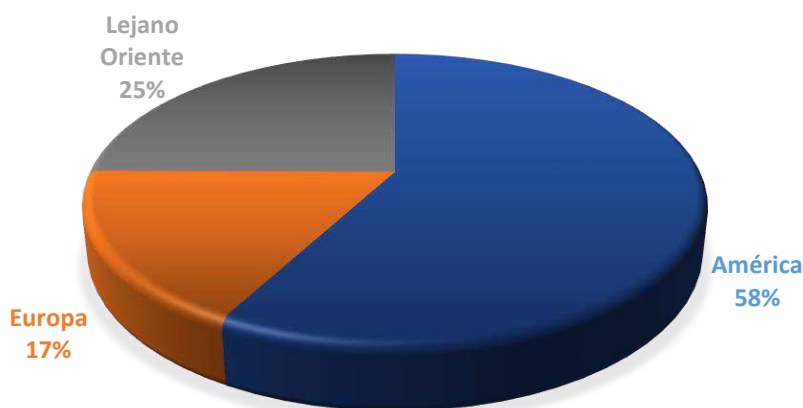


Figura 1 Exportación de petróleo crudo.²

1.2 Derrames de Petróleo

Un derrame de petróleo o marea negra se refiere a un vertido de este hidrocarburo que contamina el medio ambiente, especialmente el mar, esto origina una capa de petróleo que flota en la superficie formando una película de espesor variable,³ la cual impide la difusión del oxígeno en el medio líquido, afectando a las especies que lo habitan.⁴

Existe una creciente preocupación mundial por la separación de las mezclas petróleo-agua para combatir los problemas ambientales. Los accidentes de derrame de petróleo ocurren durante la exploración, transporte, transferencia, utilización y almacenamiento del mismo y son motivo de gran intranquilidad, ya que provocan pérdidas de energía y desperdicio de recursos, mientras plantean amenazas a largo plazo para el entorno ecológico.^{5, 6}

El petróleo es una de las fuentes de energía más importantes. La economía moderna con una demanda creciente de energía ha impulsado la exploración y el transporte de petróleo en alta mar, lo que se traduce en desastres inesperados, como derrames de petróleo. Por ejemplo, el 20 de abril de 2010, el incidente del Golfo de México derramó 5 millones de barriles de petróleo crudo en el mar y mató a enormes poblaciones de animales marinos.⁷ En la Figura 2 podemos observar los peores desastres de derrame de petróleo, el año en el que ocurrieron y la cantidad de petróleo vertido (en toneladas).⁸

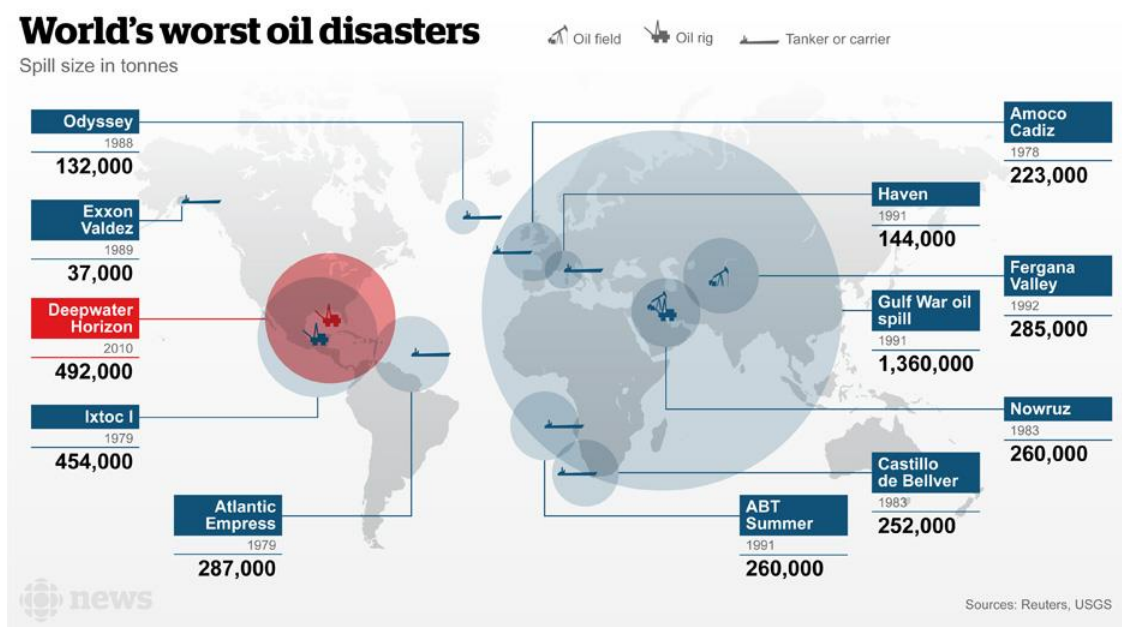


Figura 2 Peores desastres de derrame de petróleo en el mundo.⁸

Recientemente, el desarrollo de materiales “humectables” se ha convertido en un tema importante en la investigación. Específicamente, dos tipos de materiales son adecuados para la separación de aceite/agua, es decir, materiales hidrófobos, y materiales hidrófilos. Teóricamente, el comportamiento de “humectación” está determinado por la química superficial de los materiales, y puede potenciarse adicionalmente por morfología.⁹

En la actualidad, los materiales y tecnologías más utilizados para la remediación de derrames de petróleo (incluida la remediación de la fuga de líquidos orgánicos inmiscibles en agua) pueden clasificarse en cuatro tipos diferentes: i) métodos químicos (dispersantes, solidificadores), ii) quema *in situ*, iii) biorremediación, y iv) recuperación mecánica (*booms*^a, *skimmers*^b, sorbentes).^{10,11} Entre estos últimos métodos y

^a Es una barrera flotante temporal usada para contener un derrame de petróleo.

^b Es un dispositivo que separa el aceite o las partículas que flotan en una superficie líquida. Una aplicación común es la eliminación de aceite flotando en el agua.

tecnologías, los materiales sorbentes son más atractivos debido a la posibilidad de recolección y eliminación completa del aceite *in situ* desde la superficie del agua, sin causar ningún efecto adverso al ambiente. Un buen material sorbente debe tener propiedades hidrófobas, alta capacidad de absorción y bajo costo de producción. Sin embargo, los sorbentes de aceite tradicionales, incluyendo los materiales vegetales, los productos minerales y los materiales sintéticos, experimentan problemas, como una baja eficiencia de separación de aceite / agua y alto costo de producción.¹² Las técnicas convencionales, como el desnatado, la separación por ultrasonidos y la flotación, son útiles para la separación de mezclas de aceite/agua, pero sufren las limitaciones de una baja eficiencia de separación, alto coste energético y contaminación secundaria y no son aplicables para la separación de emulsiones aceites/agua.¹³

1.3 Polímeros: Producción y problemática

Los polímeros son moléculas muy grandes constituidas por unidades moleculares que se repiten (monómeros) y la reacción mediante la cual los monómeros se unen entre sí se denomina polimerización.¹⁴

De acuerdo a su procedencia, los polímeros se pueden clasificar como naturales o sintéticos, siendo ejemplos de polímeros naturales la celulosa, el almidón, el látex, la seda, etcétera. Por otra parte, los polímeros sintéticos son fundamentalmente derivados del petróleo.¹⁵

La producción de polímeros sintéticos está en constante crecimiento, por ejemplo, en 2015 la producción mundial fue de 322 millones de toneladas, lo que indica un

crecimiento del 3.5% con respecto al 2014, esta tendencia se puede apreciar claramente en la Figura 3.¹⁶ Globalmente, entre el 22% y el 43% de los residuos poliméricos se desechan en vertederos y entre 10 y 20 millones de toneladas terminan en los océanos cada año.¹⁷

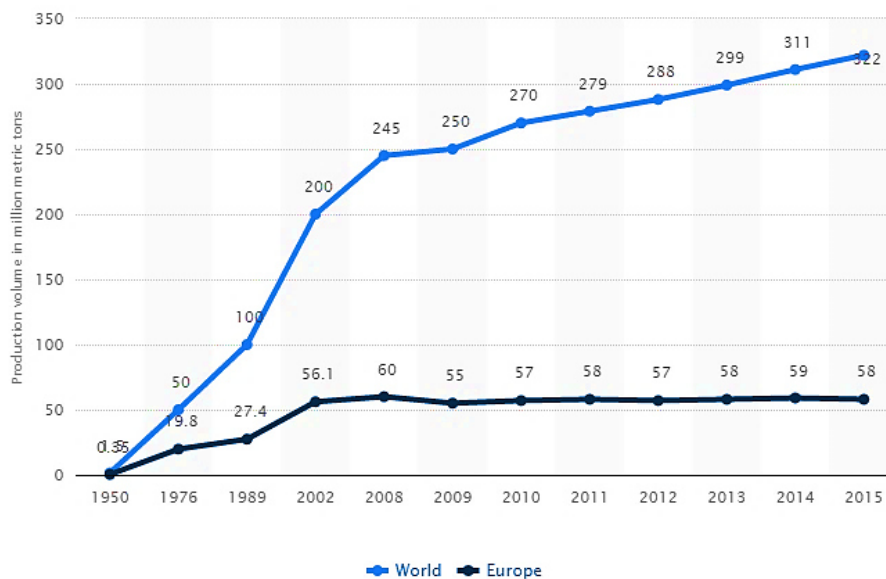


Figura 3 Producción mundial de plásticos de 1950 a 2015 (en millones de toneladas métricas).¹⁶

1.4 Justificación

En busca de contribuir a dar solución a los dos problemas ambientales mencionados, el objetivo de este trabajo es el desarrollo de un nuevo material absorbente utilizando como base desechos poliméricos para su aplicación en la recuperación de petróleo en derrames.

2. Marco teórico

2.1 Antecedentes

2.1.1 Materiales sorbentes

Un material sorbente es aquel que absorbe o adsorbe otros materiales. Los materiales sorbentes pueden ser absorbentes o adsorbentes.¹⁸

La absorción es un proceso fisicoquímico mediante el cual una o más especies químicas en fase líquida o gaseosa penetran en la fase absorbente atravesando su superficie y se difunden dentro de su estructura tridimensional.

La adsorción es un proceso fisicoquímico por el cual se produce una acumulación o un aumento de concentración de sustancia o material (adsorbato) en la interfase entre la fase sólida y la fase líquida circundante. Se produce por medio de uniones de superficie entre la fase sólida y los iones, átomos o moléculas de la fase líquida.¹⁹

Existen diversos tipos de materiales sorbentes utilizados en la remediación de derrames de petróleo, entre los que se encuentran²⁰:

- Materiales adsorbentes inorgánicos sólidos: Los adsorbentes típicos de petróleo inorgánicos sólidos son el talco y otros productos de sílice. Estos materiales tienen un tamaño de partícula muy pequeño por lo que presentan una extensa superficie de adsorción. Este material adsorbe hasta 60 partes de peso de petróleo

por cada 100 partes de peso de talco. No obstante, la mezcla se retira con bastante dificultad.

- Materiales absorbentes inorgánicos porosos: En este grupo podemos citar la perlita, la vermiculita, la lana mineral y la lana de vidrio. Su efectividad es menor en petróleos viscosos que sobre petróleos livianos.
- Materiales absorbentes orgánicos naturales: La turba, el aserrín de madera, desechos del algodón, papel y heno son absorbentes naturales que han sido utilizados para retirar el petróleo en las playas o en el agua.
- Materiales absorbentes poliméricos sintéticos: Las espumas de poliuretano y polietileno, las fibras de polipropileno y polímeros sintéticos son los materiales que más se han utilizado como absorbentes de petróleo. Las espumas típicas pueden absorber hasta 50 veces su peso en petróleo. Tienen la ventaja sobre los materiales naturales de que pueden ser reutilizados y, distribuidos en forma de trozos grandes o tiras largas son más fáciles de recoger o remolcar hasta la zona del derrame.

2.1.2 Hidrofobización

Mediante la hidrofobización se puede modificar la superficie de los sustratos, por medio de recubrimientos con materiales rugosos y de baja energía superficial, esto con la finalidad de fabricar superficies hidrófobas y oleófilas robustas en diversos tipos de sustratos. Entre las técnicas empleadas para hidrofobizar sustratos se encuentran las siguientes:¹²

- Revestimiento por inmersión: es un método efectivo y de bajo costo para depositar materiales hidrófobos sobre los sustratos deseados. Mediante este procedimiento las soluciones precursoras se preparan generalmente disolviendo moléculas o polímeros orgánicos de baja energía superficial en disolventes adecuados, en las cuales el sustrato será inmerso.
- Reacción química *in situ* sobre el sustrato: mediante este método se puede controlar la composición química y la morfología de la superficie del sustrato. Se requiere que los sustratos se sumerjan en la solución precursora hasta que finalice la reacción. Durante el proceso de reacción, los productos de reacción se adhieren gradualmente a la superficie del sustrato y forman un recubrimiento rugoso.
- Polimerización *in situ*: el polímero se disuelve en un solvente y luego se utiliza para recubrir el sustrato a través del método de revestimiento por inmersión.

- Deposición mediante la técnica de sol – gel: este método se divide generalmente en tres pasos: preparación de un sol, gelificación del sol y eliminación del solvente. En la mayoría de los casos, los sustratos se impregnan con soles. Los métodos de sol-gel pueden volver áspera la superficie del sustrato debido a la formación de nanopartículas agregadas después de la hidrólisis.
- Deposición de vapor: es una técnica para producir micro y nanotopografías de superficie en varios tipos de sustratos. En comparación con los métodos de recubrimiento en solución, la deposición de vapor evita el proceso de eliminación de solvente y, como resultado, se puede obtener un recubrimiento más uniforme y de mayor densidad sobre un sustrato.
- Recubrimiento por pulverización: es un método rápido y fácil para pintar, en artes gráficas y recubrimientos industriales. Este proceso simple, con alto rendimiento, es aplicable para una variedad de sustratos y no está limitado a áreas pequeñas. En este proceso, primero se forma un aerosol de las soluciones precursoras en gotas de microescala, luego estas gotas se dirigen hacia el sustrato mediante un flujo de aire y aterrizan en la superficie del sustrato.

2.1.3 Técnicas y métodos para la elaboración de materiales sorbentes

Existen diversos métodos para la elaboración de materiales sorbentes utilizando polímeros, como recubrimiento con materiales hidrofóbicos, espumas fabricadas por extrusión, fibras elaboradas por electrospinning y estiramiento biaxial para formación de películas, como se muestra en la Figura 4.²¹⁻³⁴

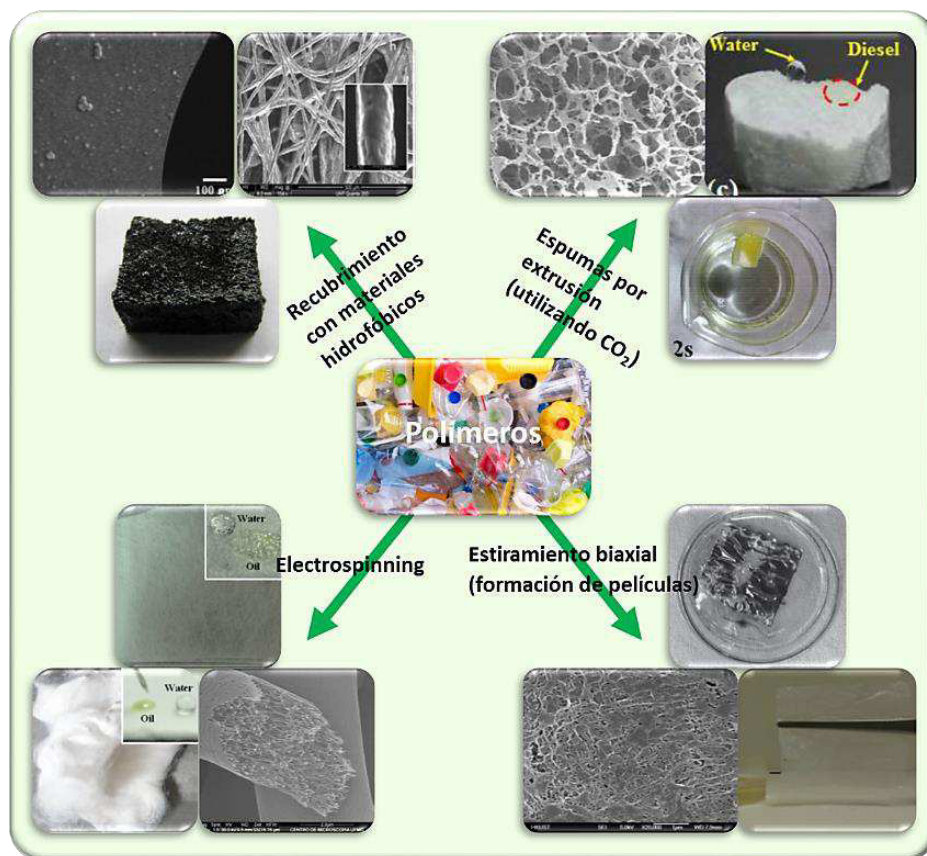


Figura 4 Métodos selectos utilizados para la elaboración de sorbentes utilizando polímeros.²⁰⁻³³

2.1.4 Esponjas

Se le conoce por esponja a un material que cuenta con poros o conductos en su interior y es de baja densidad.³⁵

Uno de los polímeros más utilizados para la formación de absorbentes de petróleo y otros compuestos orgánicos inmiscibles en agua son las esponjas de poliuretano, estas son modificadas superficialmente con el objetivo de mejorar las propiedades hidrofóbicas/oleofílicas del material, de esta forma se obtiene una esponja selectiva para absorber en su mayoría petróleo y/o otros compuestos orgánicos, por ejemplo, la capacidad de absorción y selectividad de aceite / agua después de una esponja después de su hidrofobización fue de 100 g de aceite de motor versus 0.1 g de agua.⁵⁹

En estudios recientes, el uso de nanomateriales para la modificación superficial de esponjas ha sido una importante área de estudio, ya que se han empleado una gran variedad de nanomateriales con la finalidad no solo de hidrofobizar los materiales, si no también, en algunas ocasiones, de aportarles propiedades magnéticas.³⁶⁻⁴¹

Entre los nanomateriales empleados para la modificación superficial de esponjas se encuentran los nanotubos de carbono (NTC), los cuales fueron empleados como recubrimiento junto con PDMS en esponjas de poliuretano, obteniendo una capacidad de absorción de 15 a 25 veces su propio peso, dependiendo de la densidad y viscosidad de los aceites y solventes, por ejemplo, para n-Hexano la capacidad de absorción fue 15 g/g y para aceite de motor usado 23.5 g/g.⁴²

De los nanomateriales empleados para la hidrofobización de esponjas, las nanopartículas de SiO_2 han sido las más empleadas, por ejemplo, se han preparado esponjas de poliuretano superhidrofóbicas, por inmersión de las esponjas nuevas en una suspensión de nanopartículas de SiO_2 en etanol durante 8 horas, obteniendo capacidades de absorción de 55.8, 52.5 y 43.9 g/g para keroseno, cloroformo y éter de petróleo, respectivamente.⁴³ En otro estudio se recubrieron esponjas de poliuretano por inmersión en una solución mixta que contenía tetracloruro de carbono, n-octano y polidimetilsiloxano PDMS (0.5-10% p/p). Las esponjas resultantes se grabaron en una solución de HCl durante un período de tiempo para mejorar la robustez. Estas esponjas mostraron excelentes absorbencias (2461-8613%), dependiendo de la densidad y viscosidad de los aceites y disolventes orgánicos.⁴⁴ También se ha fabricado un compuesto de SiO_2 /poliuretano dispersando nanopartículas de SiO_2 hidrófobas (0.18 g) y polidimetilsiloxano (PDMS, 0.05 ml) en etanol (60 g). Después se sumergió una esponja de PU limpia en la solución anterior durante aproximadamente 30 minutos, posteriormente se secó en un horno a 110°C durante 1 h. Las capacidades de absorción obtenidas por la esponja fueron de entre 14-27 veces su propio peso, dependiendo de la densidad y viscosidad de los aceites y solventes, por ejemplo, para tolueno fue de 27 g/g y para gasolina es de 15 g/g.⁴⁵

De acuerdo con lo anterior, es factible obtener materiales poliméricos hidrófobos, capaces de absorber petróleo y solventes orgánicos, mediante el uso de nanomateriales como los nanotubos de carbono o nanopartículas de SiO_2 , la capacidad de absorción para las esponjas de poliuretano sin tratamiento es de 8 g/g para aceite lubricante⁴⁶, por

lo que, con el tratamiento con nanomateriales se han reportado incrementos en la absorción hasta en un 660%.

Además, se han utilizado mezclas de nanopartículas de SiO_2 y con otros nanomateriales, por ejemplo, se han modificado esponjas de poliuretano con SiO_2 /óxido de grafeno (GO), para esto, la esponja se sometió a un pretratamiento con CrO_3 y H_2SO_4 en solución por pocos minutos, se lavó y secó, para posteriormente sumergirla en la suspensión de SiO_2 /GO por 1-2 días. Los resultados obtenidos fueron 116, 92, 168, 78 y 89 g/g para aceite de motor, diésel, cloroformo, hexano y acetona, respectivamente.⁴⁷

Por otra parte, también se han realizado tratamientos superficiales a esponjas de poliuretano con nanopartículas de SiO_2 tratadas con octilsilano, se prepararon suspensiones de sílice (1, 2 y 4 %V/V) en THF, las esponjas se sumergieron en estas suspensiones mientras se agitaba a 300 rpm, por un periodo de 30 minutos, posteriormente las esponjas se retiraron de la suspensión y se secaron a temperatura ambiente. Los mejores resultados se obtuvieron a un 2 % de sílice, siendo las capacidades de absorción 61, 65, 51 y 72 g/g para aceite de motor, keroseno, hexano y aceite de ricino, respectivamente.⁴⁸

De acuerdo con la literatura antes citada, las esponjas como material base dan muy buenos resultados, sin embargo, en la mayoría de los casos, se han estado utilizando esponjas ya formadas y nuevas, por lo que se presenta un área de oportunidad en la formación de esponjas a partir de desechos. Además, se observa que al agregar materiales carbonáceos o realizar tratamientos químicos con SiO_2 y polímeros permite aumentar las capacidades de absorción del material.

Con respecto al uso de polímeros reciclados, en 2009, Tanobe *et al.* modificaron espumas de poliuretano postconsumidas (obtenidas de colchones) por injerto con poliestireno, con capacidad de absorción de petróleo crudo de 58.25 g/g.⁶⁰

2.1.5 Fibras

Se define como fibra a un material compuesto de filamentos en el cual su longitud es de al menos 100 veces su diámetro.⁴⁹

En 2012, Atta *et al.* modificaron fibras de Polietilentereftalato no tejido (NWPET), obtenidas a partir de botellas recicladas, por revestimiento de acrilato de octadecilo / copolímero de ácido acrílico sobre las fibras, los resultados obtenidos fueron 85.4 g/g para tolueno y 100 g/g para la mezcla de 10% de petróleo crudo en tolueno.⁵⁵

En 2016, Galtseva *et al.* utilizaron residuos de polipropileno para la producción de fibras, a una temperatura de procesamiento de 220 a 320°C, obteniendo capacidades de absorción de 9.3 g/g para petróleo crudo, 9.6 g/g para diésel y 5.3 g/g para keroseno.⁵⁰

2.1.6 Láminas y películas

Las láminas son elementos superficiales de poco espesor. Es decir, que son elementos en donde dos de sus dimensiones priman sobre la tercera.⁵¹ Por otra parte, se considera una película delgada a un material en el cual su espesor oscila entre unos pocos Å y unos 5000 Å, dependiendo de las propiedades a investigar.⁵²

En 2014, Lei Wu *et al.* hidrofobizaron piezas de poliéster (1.0 X 1.0 X 0.5 cm) o (3.0 X 3.0 X 0.1 cm), previamente lavadas y secadas, por inmersión en una solución de Fe₃O₄@nanocompuesto de HD-sílice/HD-polímero (producto de la polimerización de tetraetoxisilano y n-hexadeciltriethoxisilano en presencia de Fe₃O₄) en 4 ml de Tolueno con 0.2 ml de ácido acético. Las capacidades de absorción del material recubierto para gasolina, diésel y petróleo crudo son 355 %, 406 % y 396 %, respectivamente. No se observó goteo del aceite absorbido en el proceso de manipulación, lo que indica una absorción firme del aceite por el material de poliéster recubierto.⁵³

En 2015, Saleem *et al.* utilizaron una técnica de estiramiento biaxial con el fin de conseguir una lámina plana, a partir de un gel parcial en estado fundido de polietileno de alta densidad (HDPE) obtenido de botellas y polietileno de ultra alto peso molecular, obteniendo capacidades de absorción de 99 g/g para RMG380 diésel marino y 45 g/g para aceite mineral.³¹

En la Tabla 1 se presentan, de forma comparativa, algunas de las metodologías y capacidades de absorción obtenidas por esponjas, polímeros reciclados y polímeros modificados con nanopartículas. Donde podemos observar las altas capacidades de absorción obtenidas por polímeros reciclados y polímeros modificados con nanomateriales.

Tabla 1 Materiales absorbentes utilizando polímeros.

Polímero	Forma de uso	Técnica/Método	Tipo de Aceite	Capacidad de absorción de aceite (g/g) ^a	Ref.
Polietilentereftalato no tejido (NWPET) (C ₁₀ H ₈ O ₄) _n	Fibras	Fibras de Polietilentereftalato no tejido (NWPET) obtenidas a partir de botellas recicladas, son modificadas por la adherencia de recubrimientos poliméricos reticulados (acrilato de octadecilo, anhídrido maleico y ésteres relacionados de anhídrido maleico) a la superficie de la fibra.	Tolueno	70	54
			10% Petróleo crudo en Tolueno	90	
Polietilentereftalato no tejido (NWPET) (C ₁₀ H ₈ O ₄) _n	Fibras	Revestimiento de acrilato de octadecilo / copolímero de ácido acrílico sobre fibra no tejida de PET (obtenida a partir de botellas recicladas).	Tolueno	85.4	55
			10% Petróleo crudo en Tolueno	100	
Polietilentereftalato (PET) (C ₁₀ H ₈ O ₄) _n	Piezas de 5 mm ² (botellas)	Los residuos de PET se glicolizaron usando pentaeritritol (PEr) para producir oligómeros de poliol adecuados para la formación de espumas de poliuretano (PU).	Petróleo crudo	40	56
			Tolueno	28	
Polietileno de alta densidad (HDPE) y polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) (C ₂ H ₄) _n	Piezas pequeñas (HDPE de botellas)	Se obtuvo un gel parcial mediante mezclado en estado fundido, a continuación, se prensó en caliente con el fin de conseguir una lámina plana, la cual se estiró posteriormente utilizando una técnica de estiramiento biaxial. BET área=114 m ² /g	RMG380 Diésel marino	99	57
			Aceite mineral	45	
Poliestireno (PS) (C ₈ H ₈) _n	-	PS se disolvió en DMF agitando para preparar soluciones de polímero precursor. Se mezcló solución de precursor de PS con soluciones de CNT. La solución resultante se sonicó. El proceso de sonicación dio lugar a la envoltura del polímero PS alrededor de CNTs para formar complejos super moleculares. El electrospinning se llevó a cabo a un caudal de 1 ml/h bajo una tensión aplicada de 13-15 kV. BET área=43.23 m ² /g. Nanomaterial dopante: Nanotubos de carbono	Aceite de girasol	116	58
			Aceite de cacahuete	123	
			Aceite de motor	112	
Poliuretano (R-NHCOO-R) _n	Esponjas (45X20X1 5 mm)	Las esponjas de poliuretano se sumergieron en un sol de SiO ₂ acuoso (0.5% en peso de nanopartículas de SiO ₂). Después, se centrifugaron, se secaron naturalmente y se sumergieron en gasolina. Posteriormente se centrifugaron y se secaron a temperatura ambiente. Nanomaterial dopante: SiO ₂ nanopartículas	Aceite de motor	103	59
			Aceite de cacahuete	108	
Poliuretano (R-NHCOO-R) _n	Espuma flexible (colchón)	Espumas de poliuretano postconsumidas modificadas por injerto con poliestireno	Diésel	95	60
Poliuretano (R-NHCOO-R) _n	Esponjas	Tratamiento superficial a esponjas de poliuretano con nanopartículas de SiO ₂ tratadas con octilsilano. Nanomaterial dopante: SiO ₂ nanopartículas.	Petróleo crudo	58.25	
			Aceite de motor	61	48
			Keroseno	65	
			Hexano	51	
			Aceite de ricino	72	
Poliuretano (R-NHCOO-R) _n	Esponjas (1 X 1 X1 cm)	La modificación superficial de esponja de PU con nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) funcionalizados con grupos carboxilo, se llevó a cabo preparando una suspensión con 300 ml de éter de petróleo, una cantidad igual a 10 veces la cantidad final de MWCNT en la superficie y se agitó durante 5 min a 1000 rpm. Se añadió 1 g de PU al medio de reacción y se agitó durante 15 minutos, mientras se mezclaba, se añadió gradualmente a MDI hasta 2 veces la cantidad de MWCNT. Los cubos de espuma se secaron completamente en un horno a 100°C durante 10 minutos.	Petróleo crudo ligero	24.75	61

^a Q (g/g) = (peso de aceite absorbido) / (peso de absorbente seco), se reportan los mejores resultados obtenidos.

2.1.7 Uso de plantillas para obtención de polímeros porosos

Para la preparación de polímeros porosos, el uso de plantillas proporciona una técnica directa para la replicación de la estructura inversa de las plantillas preformadas con una morfología estable, generalmente este procedimiento incluye tres etapas principales: (1) infiltración o adsorción de los materiales requeridos para la preparación del polímero sobre la superficie o dentro de los huecos intersticiales de la plantilla, (2) polimerización *in situ* o solidificación del material, y (3) remoción de las plantillas. Por ejemplo, se han preparado polímeros porosos a partir de plantillas de nanofibras de Na_2SO_4 , con polímeros como poliestireno, polimetilmetacrilato, poliacrilonitrilo, entre otros.⁶²

En 2011, Choi *et al.* prepararon esponjas de PDMS a partir de plantillas de azúcar con diferentes tamaños de partícula, las partículas de azúcar en polvo se amasaron añadiendo agua y luego se colaron en moldes para conformar las plantillas para las esponjas. Posteriormente, los moldes se retiraron cuidadosamente. Las plantillas de azúcar se colocaron en una placa de Petri en la cual se vertió la mezcla de prepolímero de PDMS y un agente de curado. La placa de Petri se desgasificó en una cámara de vacío por 4 horas, la mezcla se infiltró en las plantillas de azúcar debido a las fuerzas capilares. Posteriormente las plantillas con la mezcla absorbida pasaron por un proceso de curado a 120°C por 12 minutos. Finalmente, las plantillas de azúcar se disolvieron y se lavaron por inmersión en un limpiador ultrasónico a 40°C para su posterior secado a temperatura ambiente. En la Figura 5 se pueden observar las plantillas de azúcar y la esponja resultante.⁶³

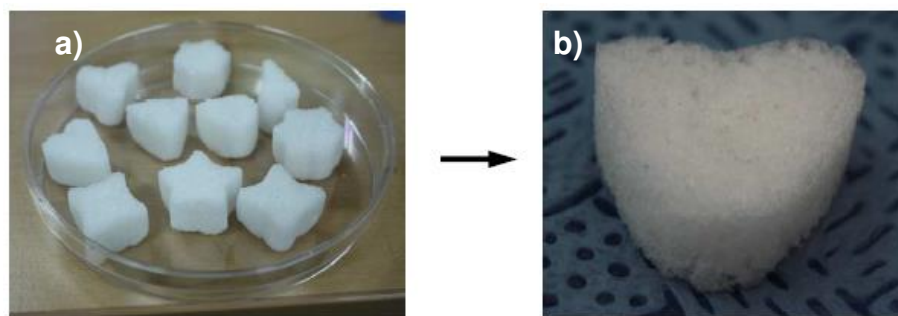


Figura 5 a) Plantillas de azúcar obtenidas por molde b) Esponja de PDMS.

En base a los antecedentes mostrados, se puede concluir que es factible elaborar materiales poliméricos porosos a partir de desechos y mejorar su capacidad de absorción con nanomateriales para su aplicación como absorbentes de petróleo y solventes orgánicos en derrames. Por lo que en este trabajo se utilizará poliuretano y PET de desecho y se modificará estructuralmente por medio del uso de plantillas solubles de sales inorgánicas, para su posterior hidrofobización con SiO_2 y Nanotubos de carbono (NTC) a fin de obtener materiales micro y nanoestructurados.

2.2 Aportación científica

Materiales micro y nanoestructurados a partir de desechos poliméricos e hidrofobizados con nanopartículas de SiO_2 y nanotubos de carbono para su aplicación en remediación de derrames de petróleo.

2.3 Hipótesis

Los materiales micro y nanoestructurados basados en desechos poliméricos e hidrofobizados con nanopartículas de SiO_2 y nanotubos de carbono cuentan con una capacidad de absorción mayor a 65 g de petróleo/g de absorbente.

2.4 Objetivo general

Desarrollar y caracterizar una serie de materiales absorbentes micro y nanoestructurados con base en desechos poliméricos para su uso en la recuperación de petróleo o sus derivados.

2.5 Objetivos específicos

1. Generar plantillas de sales solubles.
2. Generación de materiales micro y nanoestructurados a partir de desechos poliméricos de polietilentereftalato (PET) y poliuretano (PU), utilizando plantillas de sales inorgánicas solubles (como cloruro de sodio).
3. Caracterizar los materiales obtenidos mediante las técnicas de TG-DTA, SEM, BET, FTIR, DRX.
4. Sintetizar nanopartículas de SiO_2 , por el método de sol-gel.
5. Caracterización de nanopartículas de SiO_2 mediante las técnicas de DRX, FTIR, SEM.

6. Hidrofobizar las esponjas por recubrimiento de nanopartículas de SiO_2 y NTC.
7. Caracterizar las esponjas hidrofóbicas mediante las técnicas de SEM, BET, TG-DTA, DRX.
8. Determinar capacidad de absorción de las esponjas hidrofobizadas.

3. Materiales y métodos

Se desarrollaron esponjas a partir de desechos de polietilentereftalato (PET) / poliuretano (PU) en diferentes concentraciones, posteriormente se hidrofobizaron con nanopartículas de SiO_2 y NTC.

3.1 Formación de plantillas

Para la formación de las plantillas se utilizó cloruro de sodio de grado alimenticio, con tres tamaños de grano diferentes, con este propósito se empleó sal de mesa, sal de mesa molida y sal de grano.

Para el proceso de formación, primeramente, se agrega a la sal agua suficiente para humedecerla por completo, como se muestra en la Figura 6, y sea posible su posterior moldeado, esta mezcla se coloca en moldes de acero y se deja secar durante 24 horas a temperatura ambiente, finalmente se retiran las plantillas de los moldes.



Figura 6 Sal humedecida para su posterior moldeado.

3.2 Formación de esponjas

Para la formación de esponjas se utilizó PET obtenido a partir de botellas recicladas y poliuretano obtenido a partir de esponjas de uso doméstico, posterior a su uso. La metodología para la formación de esponjas será descrita a continuación.

Para la formación de las esponjas de PET, las plantillas de sal se pusieron en contacto con PET fundido, manteniendo la temperatura del polímero entre 250 y 260°C, una vez el polímero se ha infiltrado en las plantillas, un tiempo aproximado de 30 minutos, se deja enfriar hasta temperatura ambiente y posteriormente se disuelven las plantillas de sal en agua a 60°C, para esto, las esponjas se dejaron en agua durante tres días, cambiando el agua una vez al día, posteriormente se deja secar la esponja obtenida a temperatura ambiente durante 24h.

Para la formación de esponjas de PET-PU se requiere de la preparación previa de una suspensión de poliuretano en una solución de n-butanol (DEQ, pureza >99.8%) y etilenglicol (50%V/V), la cual se mezcló con el PET sólido en las proporciones necesarias y se llevó a calentamiento manteniendo la temperatura del polímero entre 250 y 260°C, hasta formar una mezcla homogénea al fundirse ambos polímeros, la cual se puso en contacto con la plantilla de sal. A partir de este punto el procedimiento a seguir es el mismo que para la formación de las esponjas de PET.

Ambos procesos están basados en lo reportado por Choi et. al.⁶³ En la Figura 7 se puede observar el proceso a seguir para la formación de ambas esponjas. En la Tabla 2 se muestran las variables para la formación de esponjas.

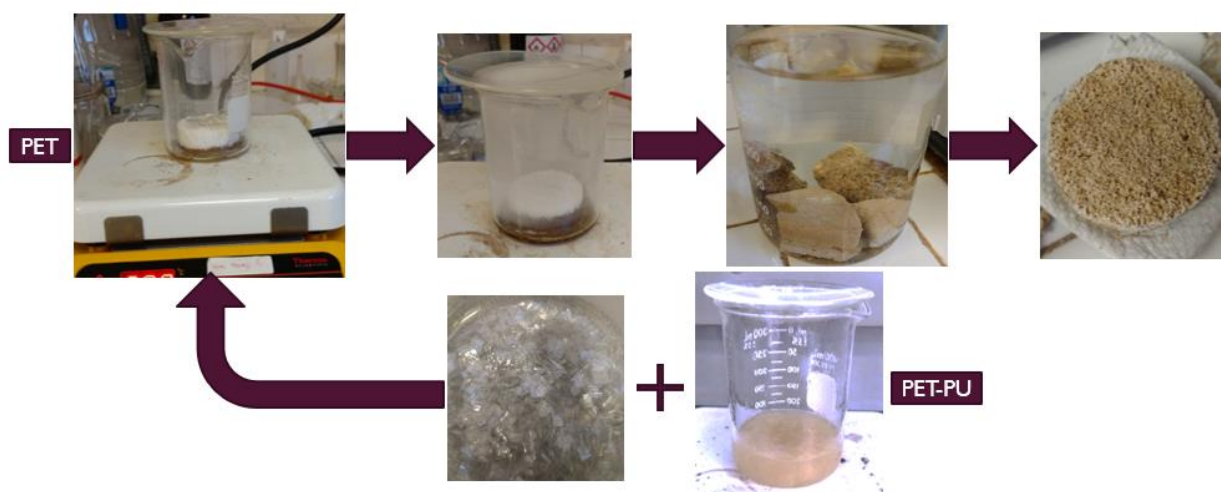


Figura 7 Proceso para la formación de esponjas de PET y PET-PU.

Tabla 2 Diseño de experimentos para la formación de esponjas.

	Alto	Medio	Bajo
Tipo de Sal	Sal de Grano	Sal de Mesa	Sal de Mesa Molida
%Peso PU	15	10	5

3.3 Síntesis de nanopartículas de SiO₂

La síntesis de nanopartículas de SiO₂ se realizó mediante el método de sol-gel, para esto se mezclaron tetraetilortosilicato (TEOS, DEQ, pureza >99%) (2.4 %mol), etanol (DEQ, pureza >99.6%) (47.4 %mol), agua desionizada (43.9 %mol) y HCl 0.06 M (Fisher Scientific, Certified ACS Plus) (0.047 %mol) a temperatura ambiente. La hidrólisis se llevó a cabo durante 48 h. Para inducir la gelificación, el sol se neutralizará con una solución de NaOH 0.09 M, de acuerdo con lo reportado por Veith.⁶⁴

3.4 Hidrofobización

Se hidrofobizaron las esponjas poliméricas mediante la técnica de recubrimiento por inmersión. Para esto se prepararon suspensiones con 70 ml de THF y una cantidad variable de nanopartículas de SiO₂ de acuerdo a lo reportado por Li⁴³ y por Zhang⁴⁵ o NTC de acuerdo a lo reportado por Chih-Feng⁴², como se indica en la Tabla 3. Las nanopartículas de SiO₂ se obtuvieron mediante la técnica de sol-gel y los NTC fueron de uso comercial.

Tabla 3 Diseño de experimentos para hidrofobizar esponjas poliméricas.

	Alto	Bajo
Nanopartículas de SiO₂ (g)	0.350	0.120
NTC (g)	0.070	0.035

3.5 Pruebas de absorción

Las pruebas de absorción se realizaron de acuerdo con lo indicado en la norma ASTM F726-99.⁶⁵ En un vaso de precipitados de 100 ml se vertieron 50 ml de petróleo ligero, posteriormente, la esponja fue pesada e inmersa en el petróleo durante 10 minutos, posteriormente se retiró del vaso y se dejó 30 segundos drenando el exceso de petróleo para finalmente pesarse.

La capacidad de absorción, Q, se reporta como cantidad de petróleo absorbido, en gramos, por cada gramo de absorbente, de acuerdo con la Eq. 1. El peso de petróleo

absorbido se calcula por diferencia de masa, restando al peso de la esponja después de la absorción el peso del absorbente seco.

$$Q = \frac{\text{peso de petróleo absorbido}}{\text{peso del absorbente seco}} \quad (\text{Eq. 1})$$

3.6 Técnicas de caracterización

3.6.1 Difracción de Rayos X

El fundamento de las técnicas de difracción se basa en la interacción de la estructura cristalina de un sólido con una fuente de rayos X. Cuando un haz de rayos X monocromáticos atraviesa un cristal, tiene lugar cierta dispersión del haz como resultado de su interacción con los electrones de los átomos o iones del cristal. Esta dispersión se puede analizar para reconocer los diferentes planos de átomos o iones que se forman como resultado del carácter repetitivo de la estructura del cristal.⁶⁶ Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados. El resultado es un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg. En la ecuación de Bragg, hay que señalar que los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición $\sin\theta = n\lambda / 2d$. Para todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas.⁶⁷

Esta técnica permite, entre otras cosas, identificar las fases cristalinas presentes en el material y en qué proporción se encuentran y determinar el tamaño y la geometría de la celda unidad y los parámetros de red.⁶⁸

En este proyecto, esta técnica se utilizó para identificar la fase de las nanopartículas de SiO₂ obtenidas, para esto, las mediciones se realizaron en un difractómetro de rayos X Brucker D2 Phaser a temperatura ambiente con una radiación monocromática de Cu (1.5418 Å), la intensidad fue medida en el intervalo de 10 a 90° en 2θ, con un tamaño de paso de 0.05° cada 0.5 s. (Laboratorio de Materiales II, FCQ).

3.6.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica consiste en realizar un barrido con un haz de electrones, los cuales interaccionan con la superficie de la muestra. De esta interacción resultan tres tipos de electrones: los electrones retrodispersados, los electrones Auger y los electrones secundarios. Todos estos electrones pueden ser recogidos por un detector. Los electrones secundarios son originados en las bandas de conducción o de valencia de la muestra en las proximidades del haz incidente, lo que los convierte en los más adecuados para generar imágenes con mayor resolución.

El haz de electrones también tiene la capacidad de inducir transiciones electrónicas en los átomos de la muestra con la consiguiente emisión de radiación X característica para cada elemento químico. El análisis de esta radiación X es el fundamento de una técnica asociada a la microscopia electrónica de barrido: la

microsonda electrónica, frecuentemente empleada para realizar análisis composicionales de minerales individuales.⁶⁹

Esta técnica se utilizó para obtener imágenes de las nanopartículas de SiO₂, con el fin de observar sus morfologías y tamaños. Además, se empleó para observar la presencia de poros en las esponjas de PET y PET-PU, su morfología y tamaño, antes y después de ser hidrofobizadas, posterior a la hidrofobización se utilizó también para observar la distribución de las nanopartículas de SiO₂ y los NTC presentes en el sustrato. Las mediciones fueron realizadas en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM6701F (Laboratorio de Microscopía, FCQ).

3.6.3 Espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR)

La espectroscopia IR se basa en la absorción molecular de energía en la región infrarroja del espectro electromagnético. Un compuesto orgánico origina una serie de bandas de absorción (o transmisión) que son útiles para indicar la presencia de determinados grupos funcionales. Existen dos tipos de instrumentos IR que se diferencian en la forma de obtener el espectro: los clásicos o dispersivos (mediante un prisma o una red de difracción), y los más modernos basados en el uso de un interferómetro y la conversión rápida de los interferogramas mediante algoritmos basados en la transformada de Fourier en espectros de absorción o transmisión convencionales.^{70, 71}

Mediante esta técnica fue posible la identificación química del SiO₂, esto debido a la presencia de los enlaces M-O presentes en el material. También fue utilizada esta

técnica para descartar la degradación de los polímeros durante el proceso de formación de las esponjas, comparando las señales obtenidas para las materias primas, PET y PU, con las obtenidas en las esponjas. Las mediciones fueron realizadas en un espectrofotómetro marca Perkin Elmer Pragon1000PC (Laboratorio de Instrumentación Analítica, FCQ) y un espectrofotómetro marca Perkin Elmer Spectrum Two (Laboratorio de Materiales I, FCQ).

4. Resultados y discusión

4.1 Plantillas de Sal

Mediante el uso de un microscopio óptico se pudieron obtener imágenes de los granos de sal empleados para la obtención de las plantillas, en la Figura 8 podemos observar como hay una diferencia considerable en el tamaño de los granos de acuerdo con el tipo de sal.

Para la sal de mesa molida los tamaños de grano se encuentran entre 75 y 300 μm , para la sal de mesa el tamaño de los granos ronda los 420 μm y para la sal de grano el tamaño de los granos ronda los 1350 μm . Hay que considerar que los tamaños de grano antes mencionados son de la sal antes de formarse la plantilla, por lo que, parte de estos granos se solubilizará en el agua durante el proceso de moldeado de las plantillas.

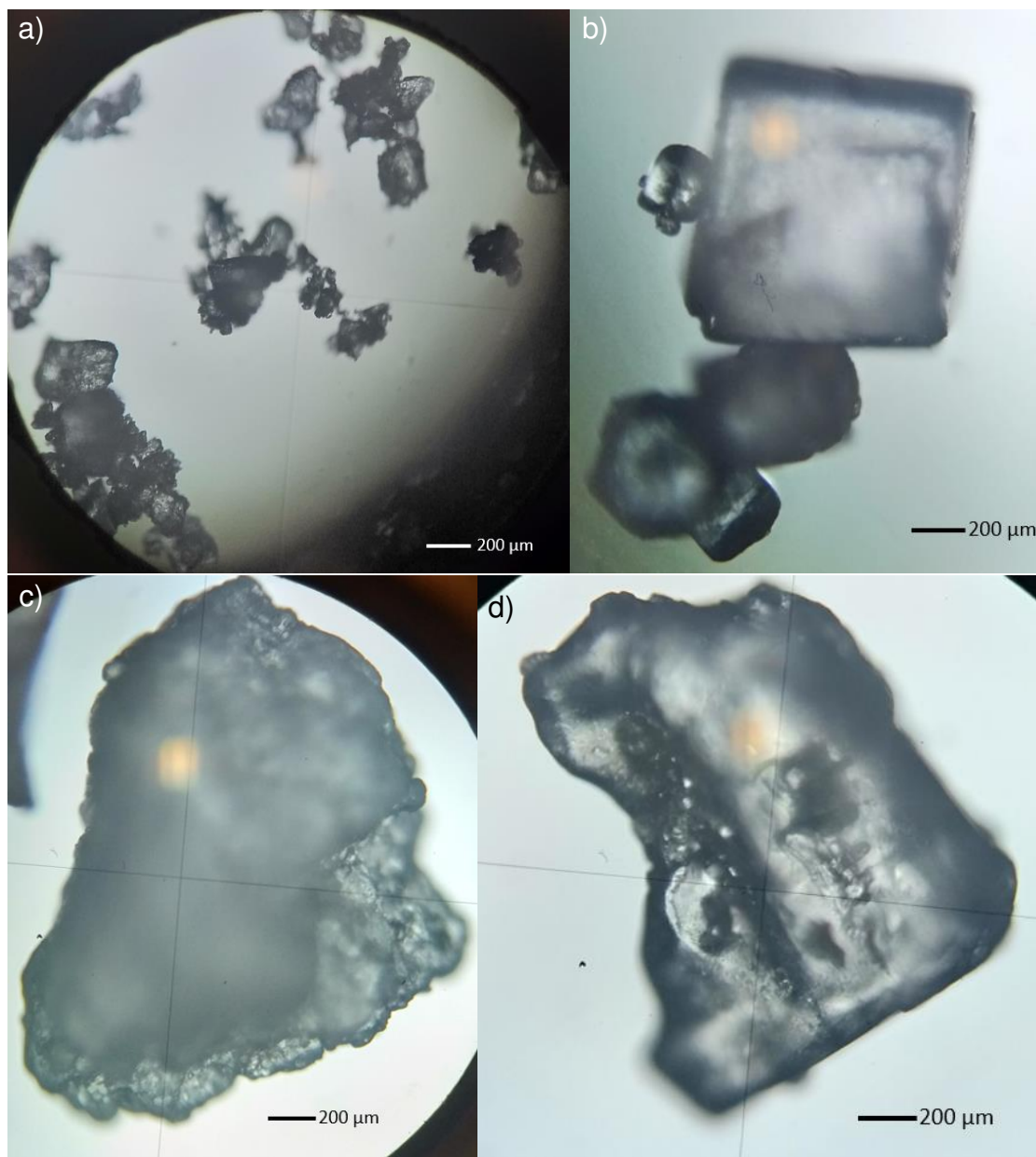


Figura 8 Imagen de microscopía óptica de a) Sal de mesa, b) y c) Sal de grano y d) sal de mesa molida.

Con los granos de sal antes observados se obtuvieron las plantillas de sal, esto con tres tamaños de grano diferente, se pueden observar las plantillas obtenidas en la Figura 9.



Figura 9 Plantillas de cloruro de sodio a) Sal de mesa molida, b) Sal de mesa y c) Sal de grano.

4.2 Esponjas de PET y PET-PU

Se formaron esponjas de PET y del compuesto de PET-PU, de acuerdo con la metodología citada en la sección 3.2. durante el proceso de formación de las esponjas cabe recalcar que el polímero se infiltró en las plantillas de sal gracias a las fuerzas capilares, a diferencia del trabajo reportado por Choi et. al.⁶³ en el cual fue necesario el empleo de vacío para lograr la infiltración del polímero.

Para descartar la degradación térmica del PET durante el proceso de formación de las esponjas, se realizaron análisis de IR, como se puede apreciar en la Figura 10, tanto para el PET, que es el material de partida, como para la esponja ya formada, se obtienen las mismas señales. Se observan bandas a los 1700, 1400, 1100 y 725 cm^{-1} aproximadamente, las cuales se atribuyen a las vibraciones de los enlaces C=O de estiramiento, C=C de estiramiento, C-H de flexión en el plano y C-H de flexión fuera del plano, respectivamente. Estas señales se observan en los dos espectros de la Figura 10, lo que nos indica que el procedimiento de formación de las esponjas que se sigue en el presente proyecto no provoca degradación térmica del material.

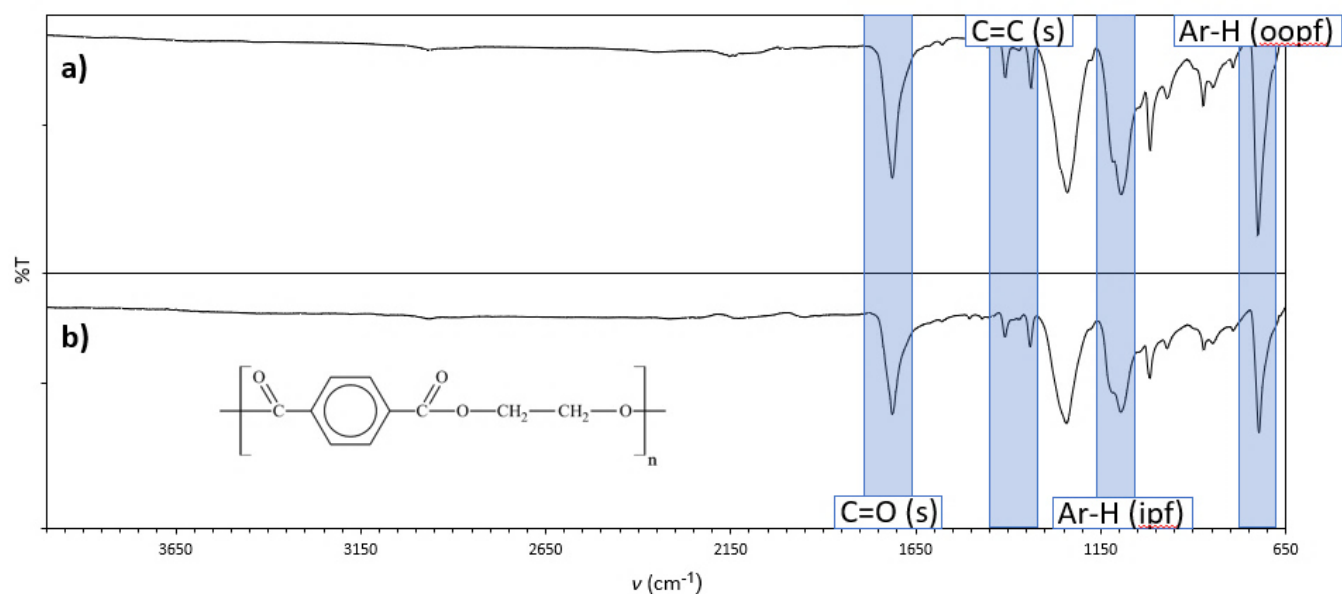


Figura 10 Espectroscopía IR de a) PET (materia prima), b) Esponja de PET (polímero poroso).

De igual forma, para las esponjas de PET-PU se realizaron análisis de IR, como se puede apreciar en la Figura 11, se presentan las señales características del PET correspondientes a los grupos carbonilo y al anillo aromático, mencionadas anteriormente, las cuales están presentes también en el PU, por lo que estas señales se traslapan, por la presencia del PU en este compuesto aparecen las señales correspondientes a los enlaces C-N de estiramiento a los 1500 cm^{-1} y una señal ancha correspondiente al enlace N-H de estiramiento a los 3450 cm^{-1} , de acuerdo a la molécula mostrada en la Figura 12, siendo notable que la señal correspondiente al enlace N-H se hace más intensa conforme se incrementa la cantidad de PU en el compuesto. En la Figura 11, igualmente podemos observar la comparación entre el espectro obtenido de una esponja de poliuretano y las formadas por el compuesto de PET-PU, haciendo patente que efectivamente están presentes las señales antes mencionadas y, por lo tanto, descartando la degradación térmica de ambos polímeros.

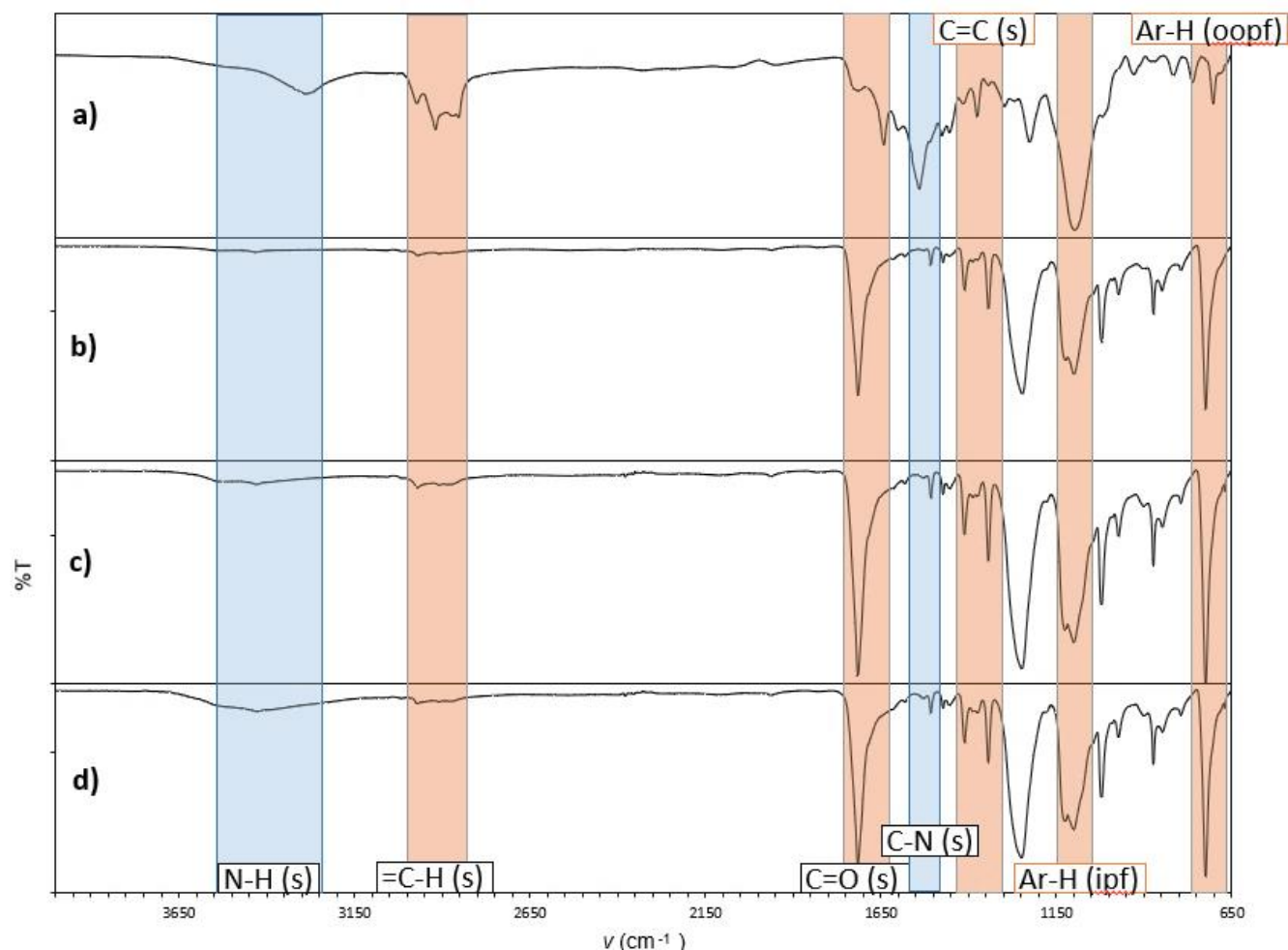


Figura 11 Espectroscopía IR para esponjas de a) Poliuretano, b) compuesto 5% PU, c) compuesto 10% PU y d) compuesto 15% PU.

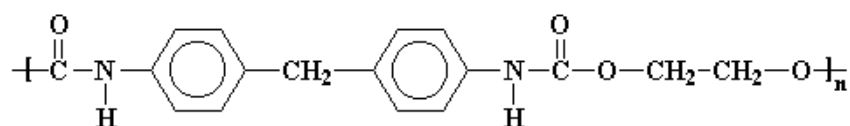


Figura 12 Estructura molecular del PU.

Mediante SEM, se obtuvieron imágenes de las esponjas, de esta forma se logró observar su estructura, como se puede observar en la Figura 13, para esponjas de PET, se obtienen poros con formas irregulares y tamaños variables, observándose poros angulares. Para las esponjas obtenidas a partir de plantillas de sal molida se encuentran

poros con un tamaño aproximado de 50 nm a 3 μ m, para las obtenidas a partir de plantillas de sal de mesa los poros tienen un tamaño de 1 a 5 μ m y para las obtenidas a partir de plantillas de sal de grano el tamaño de poro va de 2 a 15 μ m. De esta forma se comprueba que el tamaño de poro en la esponja depende del tamaño de partícula empleado en la formación de las plantillas, este resultado concuerda con lo esperado, ya que al ser la esponja el negativo de la plantilla de sal, las partículas de esta se vuelven poros en la esponja.

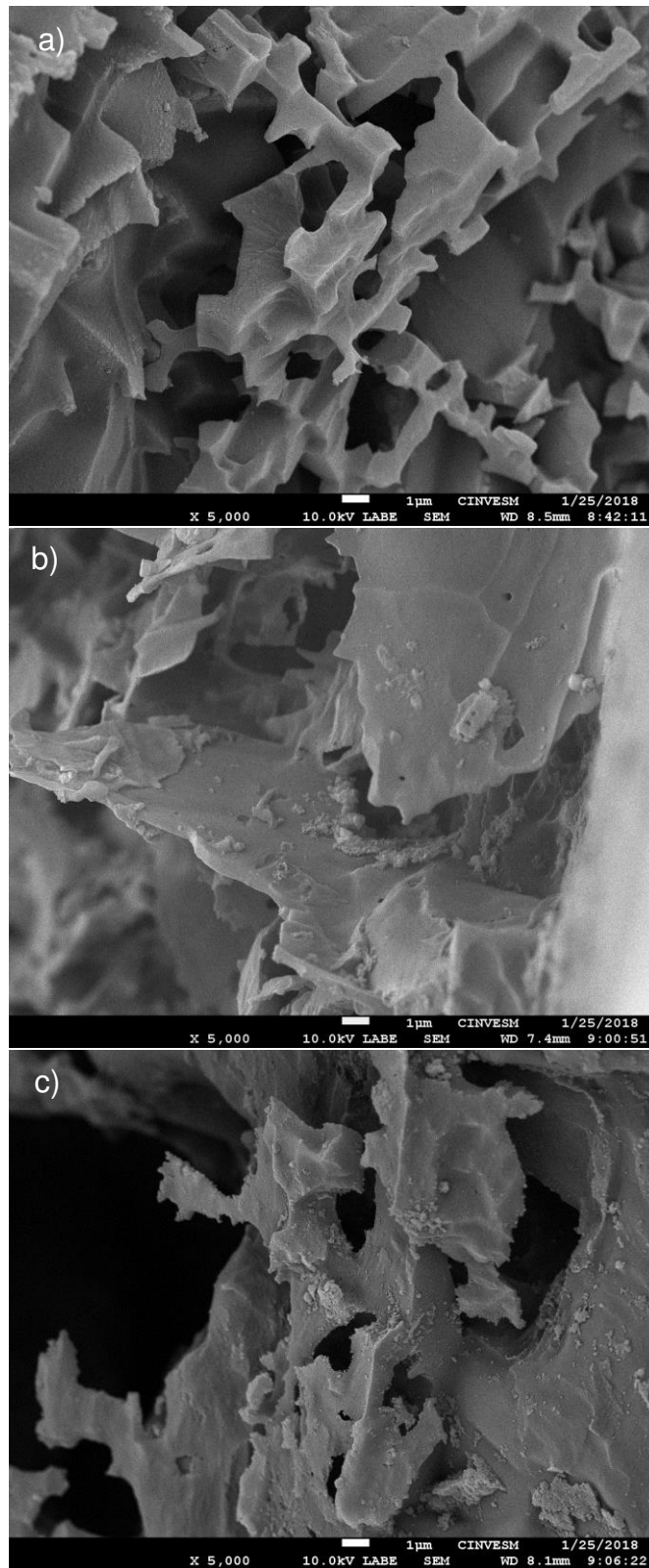


Figura 13 Imágenes de microscopía SEM para esponjas de PET a) Plantilla de sal molida, b) Plantilla de sal de mesa y c) Plantilla de sal de grano.

En la Figura 14 se presentan micrografías obtenidas para las esponjas de PET-PU, como se puede observar, en este caso se aprecia la presencia de láminas y fibras, estas últimas son debido al poliuretano, lo cual nos comprueba que efectivamente se obtuvo el compuesto deseado. Para estas esponjas los poros tienen bordes menos definidos, pero con un tamaño similar a los obtenidos en las esponjas de PET.

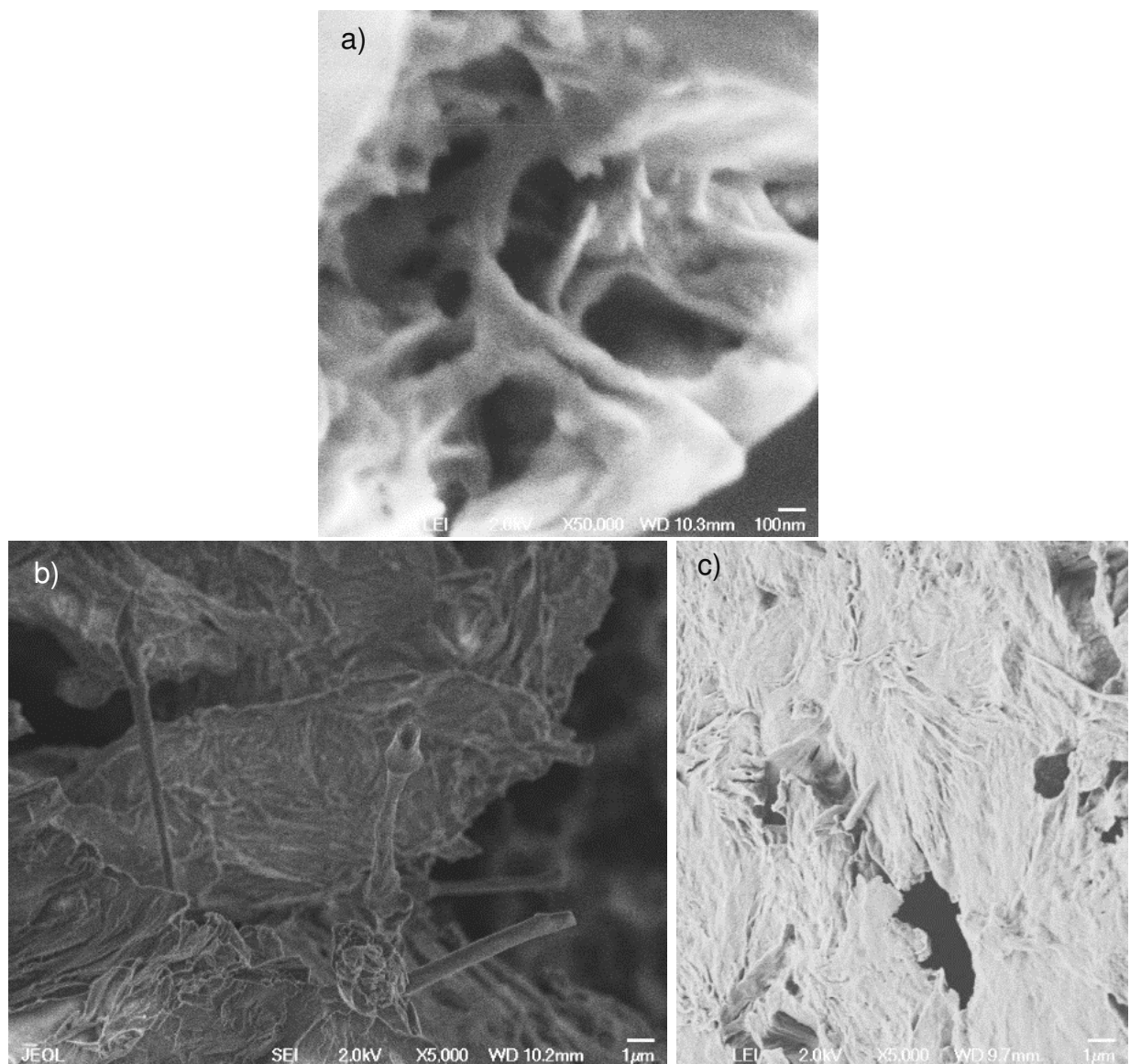


Figura 14 Imágenes de microscopía SEM para esponjas de PET-PU a) Plantilla de sal molida, b) Plantilla de sal de mesa y c) Plantilla de sal de grano.

En la Figura 15 se presentan las curvas correspondientes al análisis termogravimétrico para los polímeros utilizados como materias primas y para las esponjas ya formadas, podemos observar un comportamiento térmico muy similar para el PET (materia prima) y para la esponja de PET, caracterizado por una pérdida en peso a una temperatura entre 350 y 460 °C, la cual correspondiente a la degradación de las cadenas macromoleculares, este comportamiento es el esperado debido a que el polímero en la esponja no ha sufrido degradación térmica durante el procedimiento de formación de la esponja. Para las esponjas de PET-PU se puede observar que la principal pérdida de peso por la degradación térmica del material ocurre entre 320 y 450 °C, esto debido a la presencia del PU, ya que la degradación térmica de éste ocurre a una temperatura mucho menor en comparación con el PET.

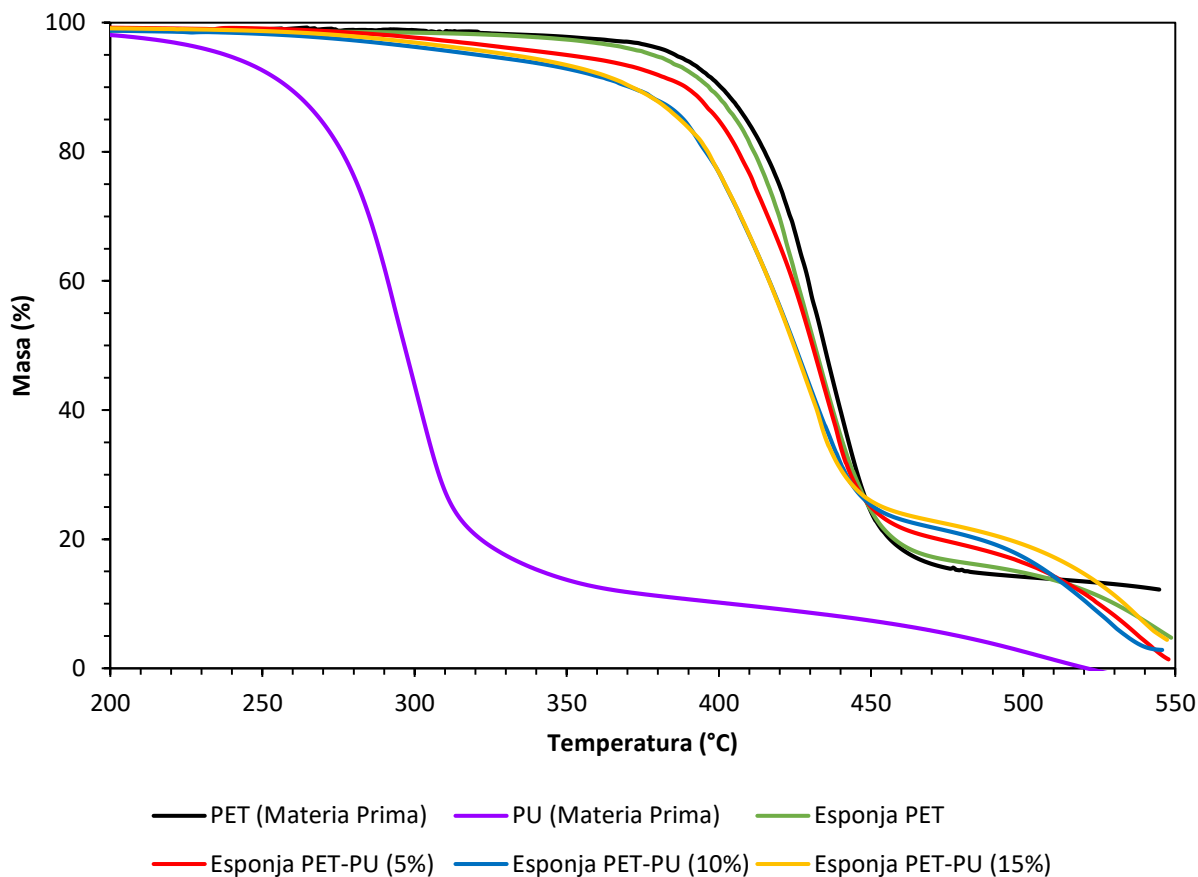


Figura 15 Análisis termogravimétrico para el PET y PU (materias primas) y para las esponjas obtenidas.

En la Figura 16 se presenta el análisis de difracción de rayos X para las esponjas obtenidas de PET y PET-PU, en todos los casos, se ha identificado presente el PET, con un sistema cristalino triclinico y grupo espacial P-1. La cristalinidad presente en el PET es un resultado esperado debido a que, durante el proceso de formación de las esponjas se lleva a cabo un enfriamiento lento posterior a la fusión del polímero, por lo que se da tiempo a que haya un acomodo ordenado de las cadenas poliméricas.

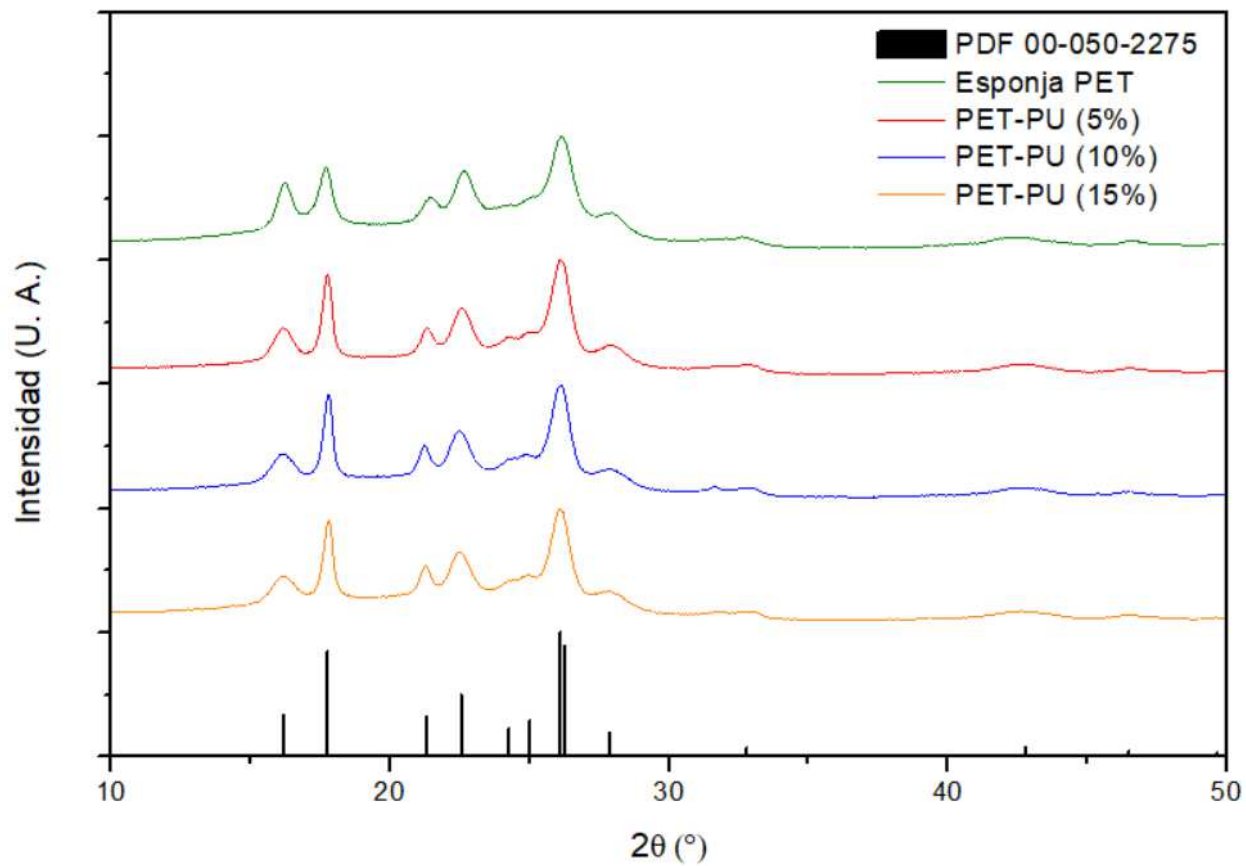


Figura 16 Espectro de DRX para las esponjas obtenidas de PET y PET-PU.

4.3 Nanopartículas de SiO₂

Una propiedad muy importante para incrementar la capacidad de absorción de las nanopartículas es el área superficial, por lo que, buscando incrementar esta característica se optó por seguir el procedimiento descrito en la sección 3.3.

La síntesis de las nanopartículas de SiO₂, como se mencionó anteriormente, se llevó a cabo mediante la técnica de sol-gel, como se puede apreciar en el difractograma de rayos X de la Figura 17, se puede observar una señal ancha de baja intensidad

centrada en 23° en 2θ , sin presentar señales adicionales. Tal comportamiento es característico para materiales amorfos, por lo que, utilizando la metodología anteriormente descrita, se obtiene un material amorfo y el análisis de DRX no permite identificar la naturaleza química del compuesto formado.

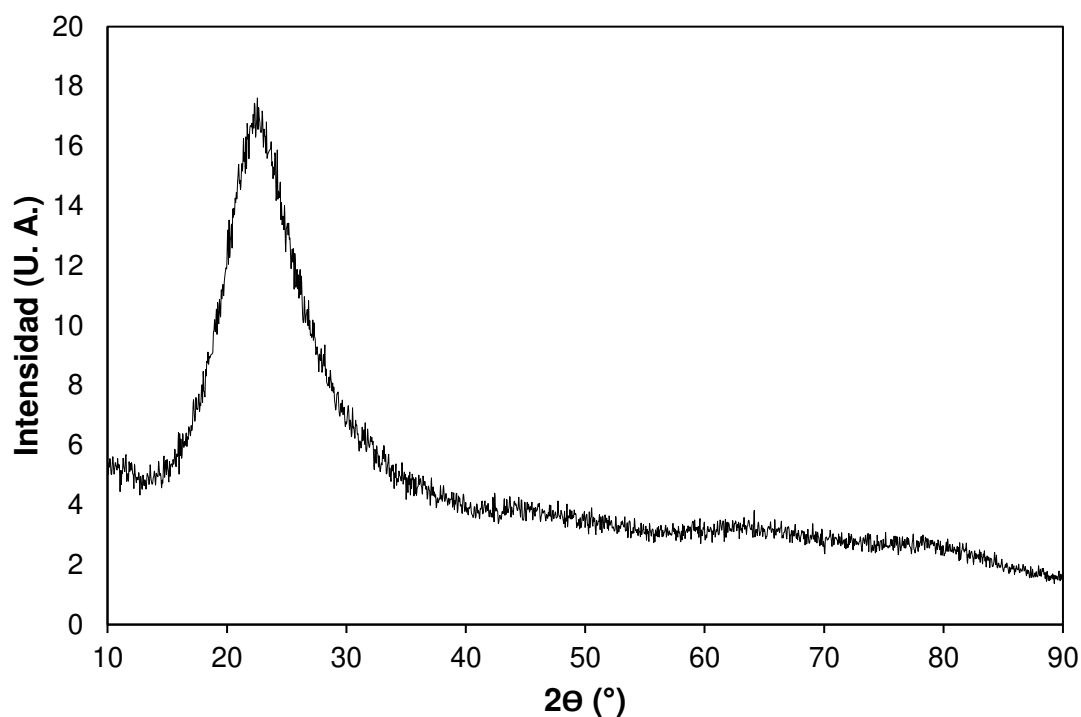


Figura 17 Espectro de DRX para nanopartículas de SiO_2 .

Por lo anterior, se utilizó la técnica de FTIR en el modo ATR para determinar si el compuesto presenta enlaces M-O característicos para el SiO_2 . En la Figura 18, se presenta el espectro de IR del compuesto sintetizado, donde se observan tres señales a los 1650 , 1050 y 800 cm^{-1} , las cuales se atribuyen a los enlaces O-H, Si-O-Si y Si-OH, respectivamente y que permiten comprobar la naturaleza del compuesto.

Utilizando ambas técnicas podemos afirmar que se tiene un SiO_2 amorfo como resultado del proceso de síntesis.

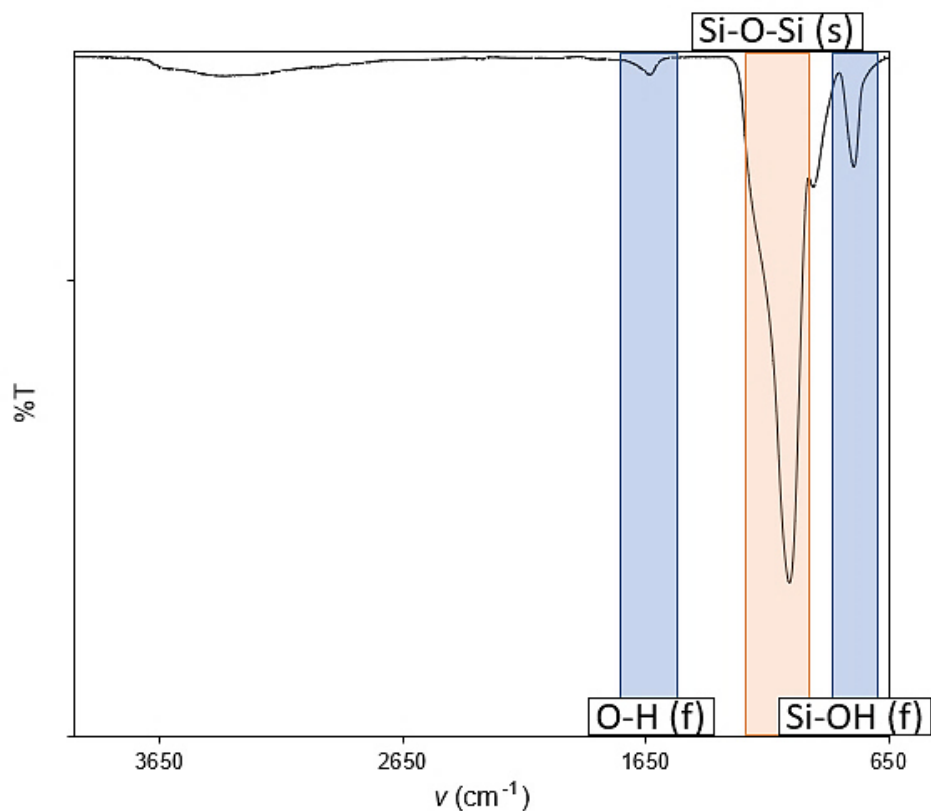


Figura 18 Análisis por FTIR SiO₂.

Mediante espectroscopia electrónica de barrido, SEM, se observó que se obtuvieron nanopartículas de tamaño menor a los 100 nm, las cuales están aglomeradas en clusters de alrededor de los 400 nm, esto se puede apreciar en la micrografía mostrada en la Figura 19, sin embargo, debido a la resolución del equipo no fue posible observar a detalle las nanopartículas. El tamaño de partícula puede estar influenciando el resultado del espectro de rayos X obtenido, ya que, al tener un tamaño de partícula pequeño, se obtienen señales de menor intensidad.

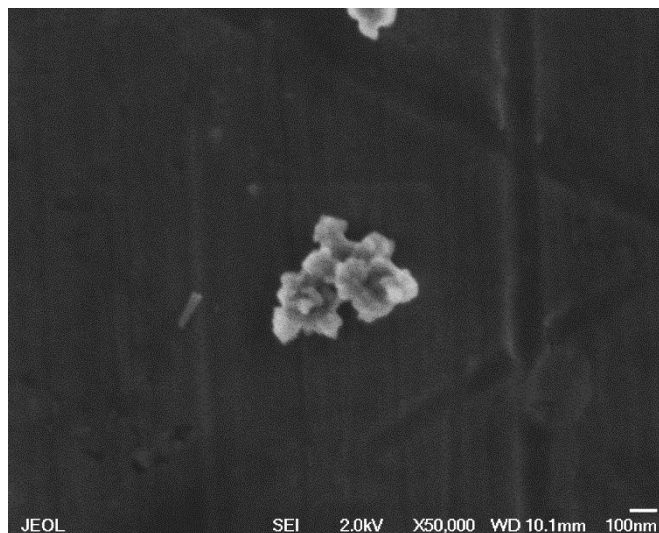


Figura 19 Imagen por SEM SiO₂.

Debido al método de síntesis empleado, era de esperarse que se obtuviera un SiO₂ en fase amorfa, ya que este material no fue sometido a ningún tratamiento térmico, sin embargo, el SiO₂ en tamaño nanométrico no requiere estar en una fase cristalina para utilizarse para hidrofobizar un sustrato, lo que es muy beneficioso ya que evita gastos adicionales a la fabricación del material absorbente y además se evita la degradación de los polímeros por el tratamiento térmico.

4.4 Hidrofobización de las esponjas de PET y PET-PU

Para hidrofobizar las esponjas se utilizaron NTC y nanopartículas de SiO₂, en la Figura 20 se puede observar claramente cómo se repele el agua y el petróleo es absorbido, tanto para una esponja de PET como para una de PET-PU, ambas hidrofobizadas con nanopartículas de SiO₂.

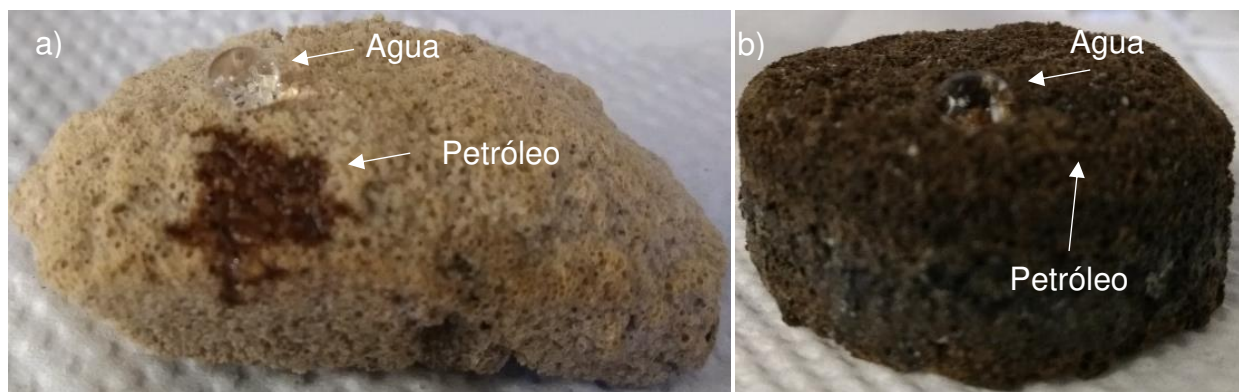


Figura 20 Esponja PET-PU hidrofobizada con nanopartículas de SiO_2 , a) Esponja de PET, b) Esponja PET-PU

Al hidrofobizar con SiO_2 en un valor alto (0.35 g de SiO_2 en 70 ml de THF), se observó que las nanopartículas se aglomeraban y no se hidrofobizaba el sustrato, tal como se muestra en la Figura 21, por lo cual se descartó esta condición.



Figura 21 Esponja de PET-PU tratada con SiO_2 (suspensión de 0.35 g de SiO_2 en 70 ml de THF)

Durante el proceso de hidrofobización se descartó el uso del material con 15% de PU, esto debido a la imposibilidad de hidrofobizar el material, como se puede apreciar en la Figura 22, esta se rompió debido a que no posee estabilidad mecánica para afrontar este proceso.



Figura 22 Fotografía de una esponja de PET-PU (15% PU) después de hidrofobizarse.

En la Figura 23 se pueden observar las micrografías para las esponjas de PET obtenidas a partir de plantillas de sal de grano después de ser hidrofobizadas. En la micrografía Figura 23 a) se puede observar la presencia de las nanopartículas de SiO_2 distribuidas en la superficie del sustrato, a pesar de que podemos encontrar la presencia de algunos clusters, se puede apreciar que las nanopartículas están distribuidas en la totalidad de la superficie. En la Figura 23 b) se presenta la esponja posterior a ser hidrofobizada con NTC en un valor bajo (como lo indicado en la sección 3.4), podemos apreciar que los nanotubos se distribuyen de una forma uniforme en toda la superficie y en la Figura 23 c) se presenta la esponja posterior a ser hidrofobizada con NTC en un

valor alto, debido a la gran cantidad de NTC presentes en la suspensión utilizada para el procedimiento de hidrofobización, se puede observar como hay algunas aglomeraciones de NTC presentes en el sustrato.

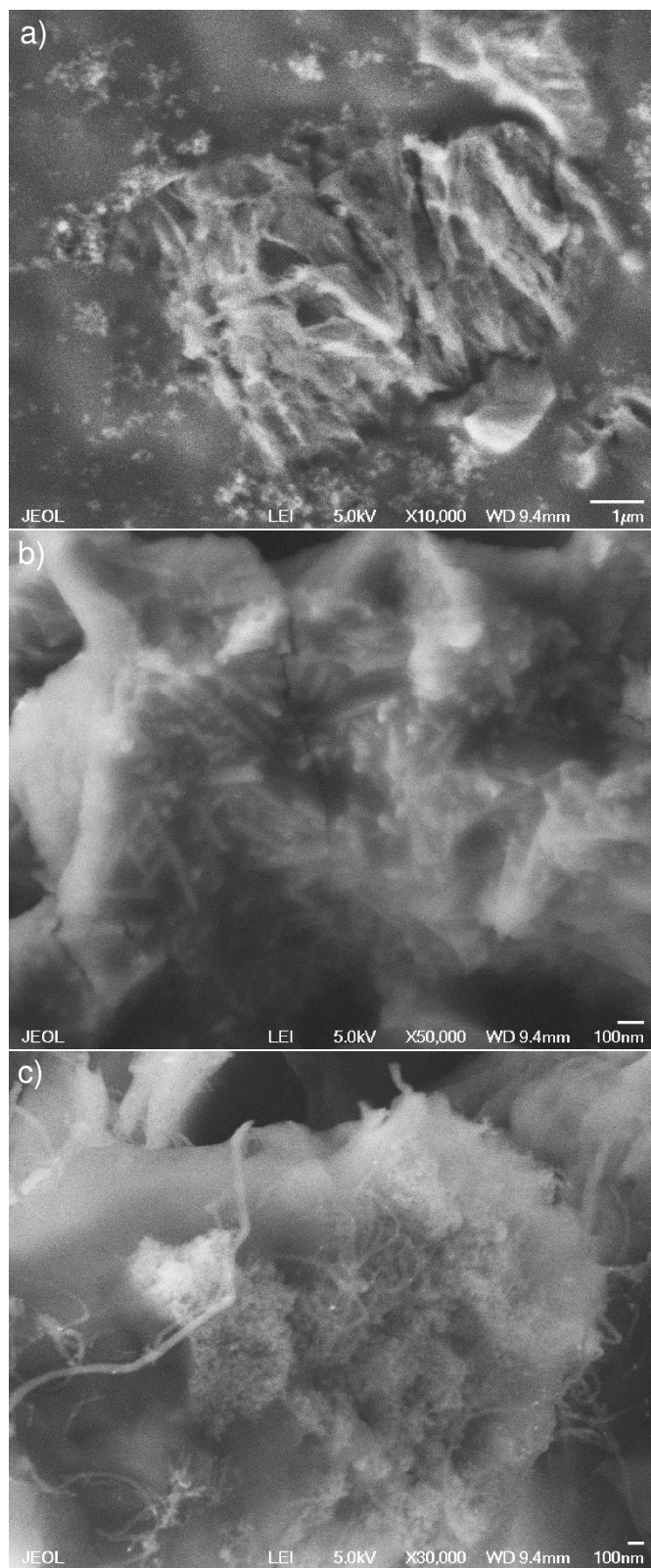


Figura 23 Imágenes de SEM para esponjas de PET obtenidas a partir de plantillas de sal de grano hidrofobizadas con: a) Nanopartículas de SiO_2 (Valor bajo), b) Nanotubos de carbono (Valor bajo) y c) Nanotubos de carbono (Valor alto).

En la Figura 24 se presentan las micrografías para las esponjas de PET-PU (5% PU) obtenidas a partir de plantillas de sal de mesa posterior a ser hidrofobizadas. En la Figura 24 a) es fácilmente apreciable que hay una gran adherencia de las nanopartículas de SiO₂ a la superficie de compuesto de PET-PU, al igual que con el PET se pueden observar aglomeraciones de nanopartículas, sin embargo, estas se encuentran distribuidas en toda superficie del sustrato. La Figura 24 b) y c) corresponden a las esponjas hidrofobizadas con NTC en valores bajo y alto, respectivamente, en ambos casos se observan aglomeraciones de nanotubos y al igual que con las nanopartículas de SiO₂, se aprecia una mayor adherencia de los nanotubos a este sustrato que al de PET.

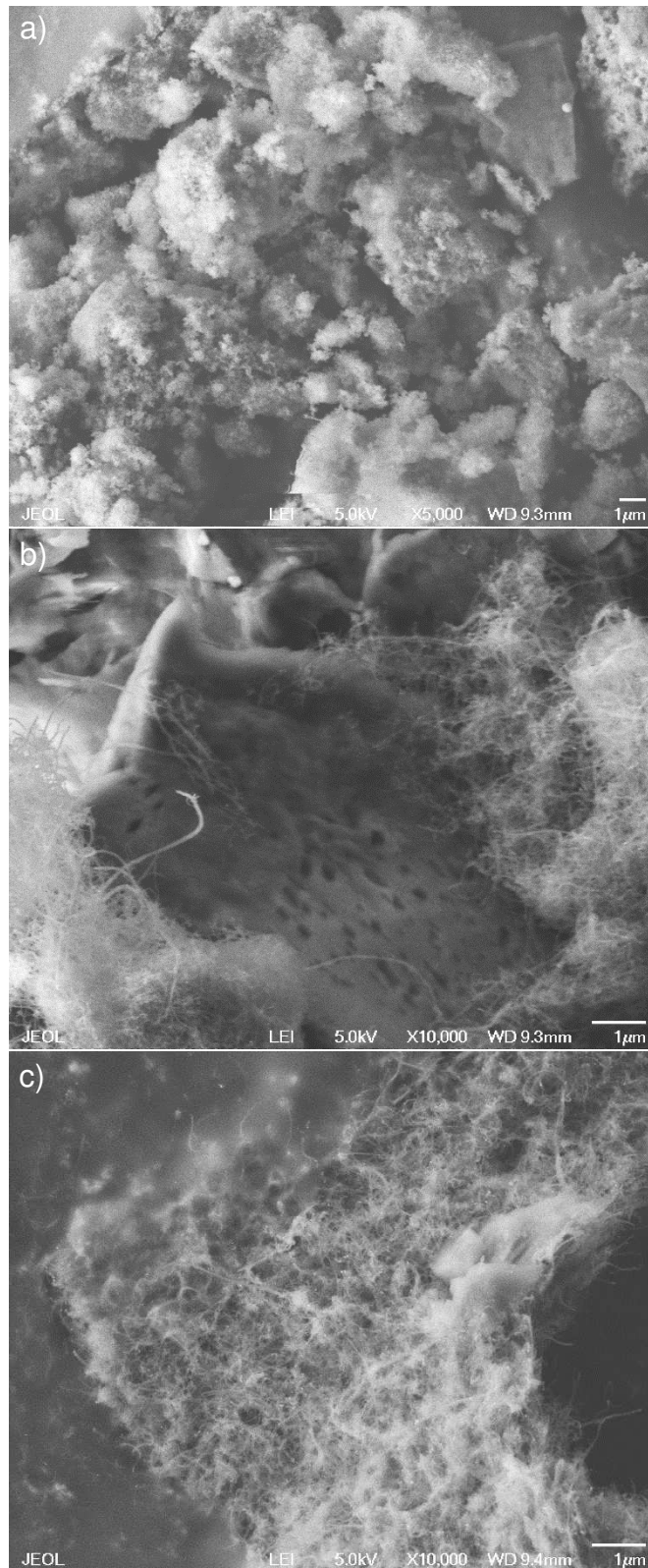


Figura 24 Imágenes de SEM para esponjas de PET-PU (5% PU) obtenidas a partir de plantillas de sal de mesa hidrofobizadas con: a) Nanopartículas de SiO_2 (Valor bajo), b) Nanotubos de carbono (Valor bajo) y c) Nanotubos de carbono (Valor alto).

En la Figura 25 se presentan las micrografías para las esponjas de PET-PU (10% PU) obtenidas a partir de plantillas de sal de mesa posterior a ser hidrofobizadas. En la Figura 25 a) es fácilmente apreciable que, al igual que con el compósito con 5% de PU, hay una gran adherencia de las nanopartículas de SiO_2 a la superficie de compósito, es posible observar aglomeraciones de nanopartículas, sin embargo, se presenta una cobertura completa en toda superficie del sustrato. La Figura 25 b) y c) corresponden a las esponjas hidrofobizadas con NTC en valores bajo y alto, respectivamente, en el primer caso, podemos observar una distribución uniforme de los NTC, al contrario que en el inciso c), en el que se puede observar la presencia de aglomeraciones de NTC.

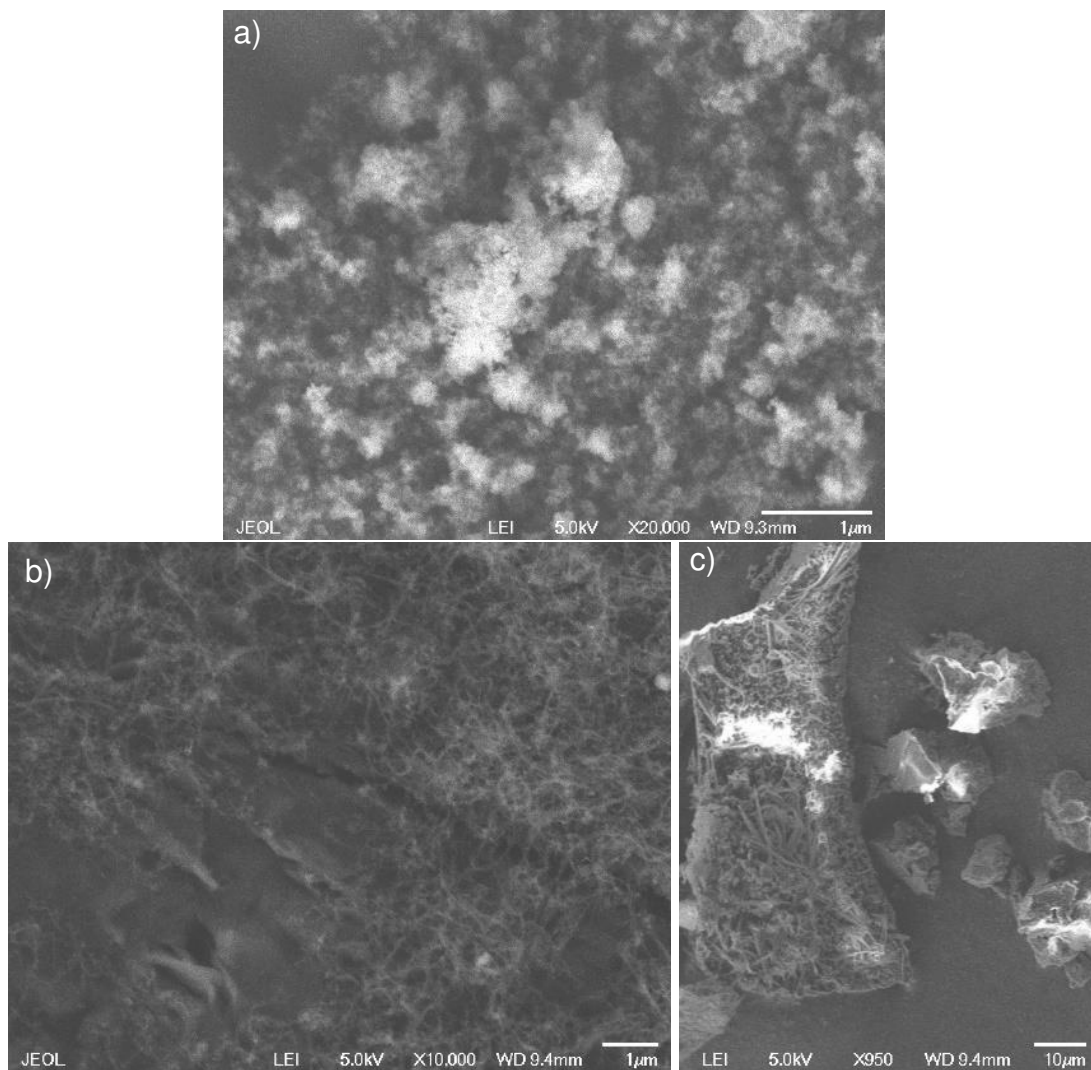


Figura 25 Imágenes de SEM para esponjas de PET-PU (10% PU) obtenidas a partir de plantillas de sal de mesa hidrofobizadas con: a) Nanopartículas de SiO_2 (Valor bajo), b) Nanotubos de carbono (Valor bajo) y c) Nanotubos de carbono (Valor alto).

Como se pudo observar, sobre todo al hidrofobizar con NTC en un valor alto, se encuentran aglomeraciones presentes en el material, esto podría obstaculizar la absorción del petróleo, ya que éste se absorbe en la esponja gracias a la presencia de los poros, en los cuales el petróleo es retenido, por lo que al haber estas obstrucciones se dificulta el paso del petróleo a través de la esponja y se puede retener una menor cantidad de este al disminuirse el volumen de los poros.

4.5 Pruebas de absorción

Para las pruebas de absorción de las esponjas de PET y PET-PU se siguió el procedimiento de la norma ASTM F726-99,⁶⁵ descrito anteriormente.

Las pruebas de absorción se realizaron por triplicado, en la Tabla 4 se condensan los resultados obtenidos para las esponjas de PET y en las Tablas 5 y 6 los resultados para las esponjas de PET-PU con 5 y 10 % de PU, respectivamente.

Tabla 4 Capacidad de absorción para esponjas de PET sin hidrofobizar

Plantilla utilizada	Q promedio (g/g)	Desviación estándar
Sal Molida	0.94	0.099
Sal de Mesa	0.81	0.028
Sal de grano	1.08	0.038

Tabla 5 Capacidad de absorción para esponjas de PET-PU (PU al 5%) sin hidrofobizar

Plantilla utilizada	Q promedio (g/g)	Desviación estándar
Sal Molida	1.13	0.074
Sal de Mesa	1.73	0.051
Sal de grano	1.04	0.031

Tabla 6 Capacidad de absorción para esponjas de PET-PU (PU al 10%) sin hidrofobizar

Plantilla utilizada	Q promedio (g/g)	Desviación estándar
Sal Molida	1.29	0.043
Sal de Mesa	1.90	0.122
Sal de grano	1.11	0.066

Es destacable que, para las esponjas obtenidas a partir de plantillas de sal de grano no hay un cambio apreciable en la capacidad de absorción, independientemente de su composición, esto puede deberse al gran tamaño de poro presente en estas esponjas, por lo que el efecto de la presencia de las fibras de poliuretano sería despreciable.

En cuanto a las esponjas obtenidas a partir de las plantillas de sal de mesa y sal de mesa molida, éstas incrementan su capacidad de absorción conforme se incrementa la cantidad de poliuretano en el compósito, este fenómeno se presenta sobre todo en las esponjas obtenidas a partir de las plantillas de sal de mesa, ya que para las obtenidas a partir de sal de mesa molida, al tener un tamaño de poro tan pequeño, se dificulta el paso del petróleo, ya que este está compuesto por moléculas de gran tamaño. A partir de estas pruebas de absorción se obtuvo la mejor capacidad de absorción con la esponja de PET-PU (10% PU) obtenida a partir de la plantilla de sal de mesa.

Ya que es destacable cómo se incrementa la capacidad de absorción con respecto al incremento en la concentración de poliuretano en el compósito, es importante mencionar que el compósito con 15% de poliuretano no se logró hidrofobizar debido a

que este proceso fragilizó el compósito, al ser menor la cantidad de PET presente no hay un soporte estructural suficiente y el material se rompe, es debido a esto que no se realizaron pruebas de absorción al material con esta proporción de PU.

De cada categoría se seleccionaron los materiales con las mejores capacidades de absorción, lo cuales fueron hidrofobizados y posteriormente se obtuvieron sus capacidades de absorción, los resultados para la esponja de PET formada a partir de plantilla de sal de grano se encuentran en la Tabla 7, para las esponjas de PET-PU los mejores resultados se lograron utilizando plantillas de sal de mesa, los resultados se muestran en las Tablas 8 y 9.

Tabla 7 Capacidad de absorción para esponjas de PET utilizando plantillas de sal de grano (hidrofobizadas)

Material con el que se hidrofobizó	Q promedio (g/g)	Desviación estándar
SiO₂ (suspensión con 0.120 g)	1.14	0.033
NTC (suspensión con 0.035 g)	1.08	0.005
NTC (suspensión con 0.070 g)	1.10	0.022

Tabla 8 Capacidad de absorción para esponjas de PET-PU (PU al 5%) utilizando plantillas de sal de mesa (hidrofobizadas)

Material con el que se hidrofobizó	Q promedio (g/g)	Desviación estándar
SiO₂ (suspensión con 0.120 g)	1.82	0.011
NTC (suspensión con 0.035 g)	1.79	0.085
NTC (suspensión con 0.070 g)	1.74	0.044

Tabla 9 Capacidad de absorción para esponjas de PET-PU (PU al 10%) utilizando plantillas de sal de mesa (hidrofobizadas)

Material con el que se hidrofobizó	Q promedio (g/g)	Desviación estándar
SiO₂ (suspensión con 0.120 g)	1.90	0.011
NTC (suspensión con 0.035 g)	2.01	0.195
NTC (suspensión con 0.070 g)	1.99	0.034

Como se puede apreciar, para las esponjas de PET obtenidas a partir de plantillas de sal de grano, ya hidrofobizadas, su capacidad de absorción no cambia de forma significativa después de hidrofobizarse, es decir, su capacidad de absorción no se ve afectada por la hidrofobización, como se comentó anteriormente, esto puede deberse a su gran tamaño de poro.

Para las esponjas de PET-PU con un 5% de PU obtenidas a partir de plantillas de sal de mesa, podemos observar un ligero incremento en la capacidad de absorción al ser hidrofobizados con nanopartículas de SiO₂, sin embargo, este incremento no es muy significativo ya que es de tan solo el 4.7%, con respecto a las esponjas de PET-PU con

un 10% de PU, podemos decir que su capacidad de absorción no cambió después de su hidrofobización.

Con respecto a la hidrofobización utilizando NTC, podemos ver que, igual a lo sucedido con nanopartículas de SiO_2 , se presenta un ligero incremento de la capacidad de absorción, el cual se ve disminuido ligeramente al incrementar la cantidad de NTC presentes en la suspensión utilizada para hidrofobizar el sustrato, esto puede deberse a la obstrucción de los poros por la aglomeración de los NTC.

El mejor resultado fue obtenido por la esponja de PET-PU (10% PU) hidrofobizada con un valor bajo de NTC.

A pesar de la relativamente pequeña capacidad de absorción obtenida, este material se obtiene a partir de polímeros reciclados en su totalidad. Este es un método simple y verde que no requiere ningún equipo específico. A modo de comparación, se siguió el mismo procedimiento para hidrofobizar esponjas de PU, esto se basó en lo que informaron Li,⁴³ Zhang,⁴⁵ y Chih-Feng⁴² adaptados de acuerdo con la metodología utilizada en este trabajo, los resultados obtenidos se muestran en la Figura 26.

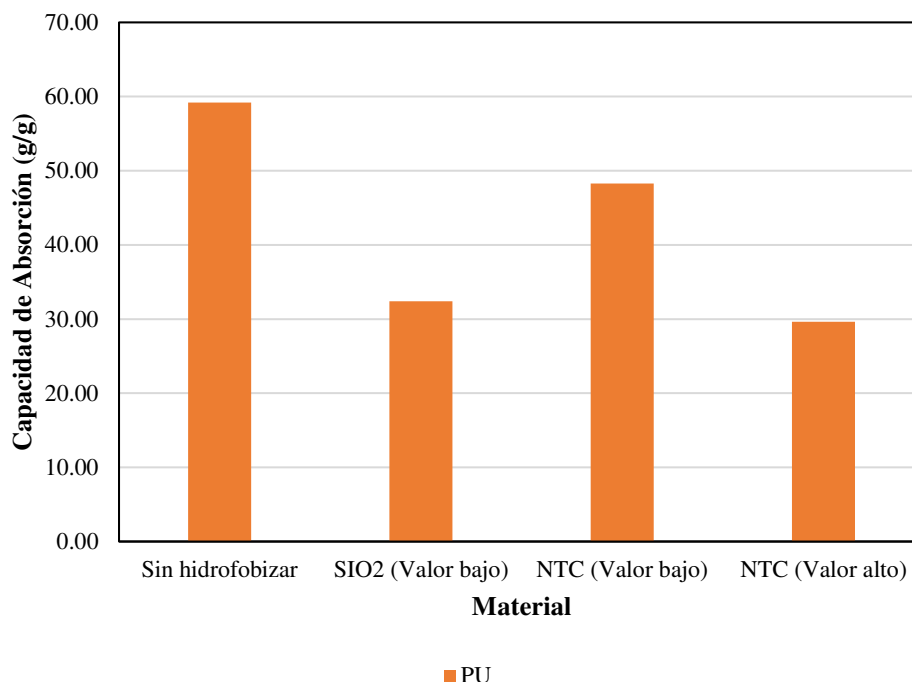


Figura 26 Capacidad de absorción para esponjas de poliuretano.

Cabe señalar que, al igual que el material poroso obtenido de PET-PU, para esponjas de PU, los mejores resultados se obtienen al hidrofobizar la esponja con un valor bajo de NTC. Esto indica que esta es una variable muy importante, ya que afecta directamente la capacidad de absorción del material al obstruir los poros. Por lo tanto, es muy importante encontrar la concentración adecuada de NTC para hidrofobizar el material y hacerlo selectivo, afectando su capacidad de absorción lo menos posible.

5. Conclusiones

A partir de esta Tesis se destacan las siguientes conclusiones:

- Es viable formar estructuras porosas a partir de desechos de PET y poliuretano, obteniéndose diferentes tamaños de poro de acuerdo con el tamaño de grano empleado para formar las plantillas de sal.
- Los poros obtenidos mediante esta técnica, observados mediante SEM, son de formas irregulares y tamaños variables. Para las esponjas obtenidas a partir de plantillas de sal molida se encuentran poros con un tamaño aproximado de 50 nm a 3 μ m, para las obtenidas a partir de plantillas de sal de mesa los poros tienen un tamaño de 1 a 5 μ m y para las obtenidas a partir de plantillas de sal de grano el tamaño de poro va de 2 a 15 μ m.
- No hay degradación térmica de los polímeros durante el proceso de formación de las esponjas, lo cual se comprobó mediante FTIR. Para las esponjas de PET y para el PET materia prima, se pudieron observar las mismas bandas a los 1700, 1400, 1100 y 725 cm^{-1} aproximadamente, las cuales se atribuyen a las vibraciones de los enlaces C=O, C=C, C-H de flexión en el plano y C-H de flexión fuera del plano, respectivamente. Para las esponjas de PET-PU, además de las señales antes descritas, aparecen las señales correspondientes a los enlaces C-N de estiramiento a los 1500 cm^{-1} y de N-H de estiramiento a los 3450 cm^{-1} por la presencia del PU en este compósito. Es debido a esto que se descartó la degradación térmica del material.

- Se sintetizaron nanopartículas de SiO_2 , mediante DRX fue posible determinar que este material es amorfo y mediante FTIR se comprobó la naturaleza química del compuesto, esto gracias a la señal encontrada a los 1050 cm^{-1} , la cual corresponde al enlace Si-O-Si, comprobando de esta forma que efectivamente se obtuvo SiO_2 como producto de la reacción. Las nanopartículas obtenidas tienen un tamaño menor a los 100 nm y se presentan en forma de clusters, esto fue observado gracias a las imágenes de SEM.
- El petróleo es absorbido por la esponja gracias a la presencia de los poros en la misma, ya que este es retenido dentro de los mismos.
- La capacidad de absorción de las esponjas de PET se incrementó en un 113% con la incorporación de 5% de PU y en un 133% con la incorporación de 10% de PU, estos resultados fueron obtenidos utilizando plantillas de sal de mesa.
- La capacidad de absorción no se ve afectada significativamente por el proceso de hidrofobización.
- El mejor resultado fue obtenido por la esponja de PET-PU (10% PU) hidrofobizada con un valor bajo de NTC, obteniéndose una capacidad de absorción de 2.01 g/g.

6. Recomendaciones

De acuerdo con los resultados obtenidos en esta tesis, se realizan las siguientes recomendaciones para trabajos futuros:

- Estudiar la capacidad de absorción de las esponjas para otros hidrocarburos, de esta forma se podrá determinar si este material es aplicable en la remediación de derrames de hidrocarburos con diferentes características, sobre todo de densidad y viscosidad.
- Estudiar la desorción del petróleo en la esponja.
- Realizar estudios concernientes al compuesto de PET-PU en otras morfologías, ya sea en películas o fibras.
- Estudiar la formación de nuevos compósitos mediante la metodología seguida en este trabajo.

7. Referencias

-
- ¹ Geissman, T. (1973). Principios de Química orgánica. 2nd ed. Barcelona: Reverté.
- ² PEMEX. (2015). Indicadores Petroleros, XXVIII, 29.
- ³ Fraume, N., Palomino Torres, A., & Ramírez-Aza, M. (2006). Abecedario ecológico. Bogotá: Fundación Hogares Juveniles Campesinos.
- ⁴ Amusquívar Fernández, J., Flores Guzmán, A., & Montoya Choque, J. (2002). Efectos ambientales y socioeconómicos por el derrame de petróleo en el río Desaguadero. La Paz: Programa de Investigación Estratégica en Bolivia, PIEB.
- ⁵ Ma, W., Zhang, Q., Hua, D., Xiong, R., Zhao, J., Rao, W., Huang, S., Zhan, X., Chen, F. and Huang, C. (2016). Electrospun fibers for oil–water separation. RSC Adv., 6(16), 12868–12884. <https://doi.org/10.1039/C5RA27309A>.
- ⁶ Chen, P.-Y., & Tung, S.-H. (2017). One-Step Electrospinning To Produce Nonsolvent-Induced Macroporous Fibers with Ultrahigh Oil Adsorption Capability. Macromolecules, 50(6), 2528–2534. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02696>.
- ⁷ Wu, D., Yu, Z., Wu, W., Fang, L., & Zhu, H. (2014). RSC Advances Continuous oil – water separation with surface modified sponge for cleanup of oil spills. RSC Advances, 4, 53514–53519. <https://doi.org/10.1039/C4RA07583H>.
- ⁸ U.S. Geological Survey <https://www.usgs.gov/>

-
- ⁹ Ma, Q., Cheng, H., Fane, A. G., Wang, R. and Zhang, H. (2016), Recent Development of Advanced Materials with Special Wettability for Selective Oil/Water Separation. *Small*, 12, 2186–2202. doi:10.1002/sml.201503685.
- ¹⁰ Zhou, X., Wang, F., Ji, Y., Chen, W., & Wei, J. (2016). Fabrication of Hydrophilic and Hydrophobic Sites on Polypropylene Nonwoven for Oil Spill Cleanup : Two Dilemmas Affecting Oil Sorption. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b06007>.
- ¹¹ Song, J., Huang, S., Lu, Y., Bu, X., Mates, J. E., Ghosh, A., ... Megaridis, C. M. (2014). Self-Driven One-Step Oil Removal from Oil Spill on Water via Selective-Wettability Steel Mesh. Doi: dx.doi.org/10.1021/am505254j.
- ¹² Ge, J., Zhao, H.-Y., Zhu, H.-W., Huang, J., Shi, L.-A. and Yu, S.-H. (2016), Advanced Sorbents for Oil-Spill Cleanup: Recent Advances and Future Perspectives. *Adv. Mater.*, 28, 10459–10490. doi:10.1002/adma.201601812.
- ¹³ Wang, X., Yu, J., Sun G. and Ding, B. (2016), Electrospun nanofibrous materials: a versatile medium for effective oil/water separation, *Materials Today*, 19 (7), 403-414, ISSN 1369-7021, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.010>.
- ¹⁴ Allinger, N. (1978). QUÍMICA orgánica. 2nd ed. Barcelona: Reverté.
- ¹⁵ Rodríguez Montes, J., Castro Martínez, L. and Real Romero, J. (2006). Procesos industriales para materiales metálicos. 2nd ed. Madrid: Vision Net.
- ¹⁶ <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/>

¹⁷Raynaud, Julie, UNEP (2014) Valuing Plastics: The Business Case for Measuring, Managing and Disclosing Plastic Use in the Consumer Goods Industry, pp. 7, 17, ISBN: 978-92-807-3400-3.

¹⁸ Rolle, K., & McIver, K. (2015). Heat and mass transfer, SI (2nd ed.). Boston, MA: Cengage Learning.

¹⁹ Porta Casanellas, J., López-Acevedo Reguerín, M., & Poch Claret, R. (2014). Edafología. Madrid: Mundi-Prensa.

²⁰ Silos Rodríguez, J. (2013). Manual de Lucha contra la Contaminación por Hidrocarburos. España: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Cádiz.

²¹ Zhou, X., Zhang, Z., Xu, X., Men, X., & Zhu, X. (2013). Facile fabrication of superhydrophobic sponge with selective absorption and collection of oil from water. <https://doi.org/10.1021/ie400942t>.

²² Wu, D., Fang, L., Qin, Y., Wu, W., Mao, C., & Zhu, H. (2014). Oil sorbents with high sorption capacity, oil/water selectivity and reusability for oil spill cleanup. Marine Pollution Bulletin, 84(1–2), 263–267. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.05.005>.

²³ Wang, S., Wang, K., Pang, Y., Li, Y., Wu, F., Wang, S., & Zheng, W. (2016). Open-cell polypropylene/polyolefin elastomer blend foams fabricated for reusable oil-sorption materials. Journal of Applied Polymer Science, 133(33), 1–10. <https://doi.org/10.1002/app.43812>.

-
- ²⁴ Fang, Y.W., Bao, J.B., Yan, H.-K., Sun, W., Zhao, L., & Hu, G.-H. (2016). Preparation of open-cell foams from polymer blends by supercritical CO₂ and their efficient oil-absorbing performance. *AIChE Journal*, 62(12), 4182–4185. <https://doi.org/10.1002/aic.15492>.
- ²⁵ Lee, M. W., An, S., Lathe, S. S., Lee, C., Hong, S., & Yoon, S. S. (2013). Electrospun polystyrene nanofiber membrane with superhydrophobicity and superoleophilicity for selective separation of water and low viscous oil. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5(21), 10597–10604. <https://doi.org/10.1021/am404156k>.
- ²⁶ Avila, A. F., Munhoz, V. C., De Oliveira, A. M., Santos, M. C. G., Lacerda, G. R. B. S., & Gonçalves, C. P. (2014). Nano-based systems for oil spills control and cleanup. *Journal of Hazardous Materials*, 272, 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.02.038>.
- ²⁷ Lin, J., Shang, Y., Ding, B., Yang, J., Yu, J., & Al-Deyab, S. S. (2012). Nanoporous polystyrene fibers for oil spill cleanup. *Marine Pollution Bulletin*, 64(2), 347–352. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.11.002>.
- ²⁸ Saleem, J., Ning, C., Barford, J., & McKay, G. (2015). Combating oil spill problem using plastic waste. *Waste Management*, 44, 34–38. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.06.003>.
- ²⁹ Saleem, J., Bazargan, A., Barford, J., & McKay, G. (2014). Oil spill remedy using bi-axially oriented polymer films. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 182(February 2015), 145–152. <https://doi.org/10.2495/WP140131>.

-
- ³⁰ Saleem, J., Bazargan, A., Barford, J., & McKay, G. (2015). Application of strong porous polymer sheets for superior oil spill recovery. *Chemical Engineering and Technology*, 38(3), 482–488. <https://doi.org/10.1002/ceat.201400068>.
- ³¹ Lin, J., Tian, F., Shang, Y., Wang, F., & Yu, J. (2012). Nanoscale Facile control of intra-fiber porosity and inter-fiber voids in electrospun fibers for selective adsorption, 5316–5320. <https://doi.org/10.1039/c2nr31515g>.
- ³² Zhu, H., Qiu, S., Jiang, W., Wu, D., & Zhang, C. (2011). Evaluation of Electrospun Polyvinyl Chloride / Polystyrene Fibers As Sorbent Materials for Oil Spill Cleanup, 4527–4531.
- ³³ Bubakir, M. (2014). Polypropylene Fibers Fabricated via a Needleless Melt-Electrospinning Device for Marine Oil-Spill Cleanup Polypropylene Fibers Fabricated via a Needleless Melt-Electrospinning, (August 2015). <https://doi.org/10.1002/app.40080>.
- ³⁴ Zhang, S., She, Y., & Gu, Y. (2011). Evaluation of Polymers as Direct Thickeners for CO₂ Enhanced Oil Recovery, 1069–1079. [dx.doi.org/10.1021/je1010449](https://doi.org/10.1021/je1010449).
- ³⁵ Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. (1996). *Informacion cientifica y tecnologica*. Mexico.
- ³⁶ Beshkar, F., Khojasteh, H., & Salavati-Niasari, M. (2017). Recyclable magnetic superhydrophobic straw soot sponge for highly efficient oil/water separation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 497, 57–65. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.02.016>.

-
- ³⁷ Wu, L., Li, L., Li, B., Zhang, J., & Wang, A. (2015). Magnetic, durable, and superhydrophobic polyurethane@Fe₃O₄@SiO₂@fluoropolymer sponges for selective oil absorption and oil/water separation. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(8), 4936–4946. <https://doi.org/10.1021/am5091353>.
- ³⁸ Liu, S., Xu, Q., Latthe, S. S., Gurav, A. B., & Xing, R. (2015). Superhydrophobic/superoleophilic magnetic polyurethane sponge for oil/water separation. *RSC Advances*, 5(84), 68293–68298. <https://doi.org/10.1039/C5RA12301A>.
- ³⁹ Li, L., Liu, L., Lei, J., He, J., Li, N., & Pan, F. (2016). Intelligent sponge with reversibly tunable super-wettability: Robust for effective oil-water separation as both the absorber and filter tolerate fouling and harsh environments. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(31), 12334–12340. <https://doi.org/10.1039/c6ta03581g>.
- ⁴⁰ Wu, D., Wu, W., Yu, Z., Zhang, C., & Zhu, H. (2014). Facile preparation and characterization of modified polyurethane sponge for oil absorption. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(52), 20139–20144. <https://doi.org/10.1021/ie5032327>.
- ⁴¹ Kong, L., Li, Y., Qiu, F., Zhang, T., Guo, Q., Zhang, X., Xue, M. (2018). Fabrication of hydrophobic and oleophilic polyurethane foam sponge modified with hydrophobic Al₂O₃ for oil/water separation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 58, 369–375. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.09.050>.
- ⁴² Chih-Feng Wang and Sheng-Jhih Lin (2013), Robust Superhydrophobic/Superoleophilic Sponge for Effective Continuous Absorption and

Expulsion of Oil Pollutants from Water, ACS Applied Materials & Interfaces, 5 (18), 8861-8864, DOI: 10.1021/am403266v.

⁴³ Li, J., Li, D., Hu, W., Li, J., Yang, Y., & Wu, Y. (2015). Stable superhydrophobic and superoleophilic silica coated polyurethane sponges for the continuous capture and removal of oils from the water surface. New J. Chem., 39, 9958–9962. <https://doi.org/10.1039/C5NJ01565K>.

⁴⁴ Guo, J., Wang, J., Zhang, S., Ma, X., Qiu, Z., Peng, X., Ying, J., Wang, Y. and Wu, G. (2017). One-step modification of PU sponges for selective absorption of oil–water mixtures. New J. Chem., 41, 90–96. <https://doi.org/10.1039/C6NJ03239G>.

⁴⁵ Zhang, X., Zhi, D., Zhu, W., Sathasivam, S. and Parkin, I. P., (2017), Facile fabrication of durable superhydrophobic SiO₂/polyurethane composite sponge for continuous separation of oil from water", RSC Adv., 7 (19), 11362-11366, doi: 10.1039/C7RA00020K.

⁴⁶ Wang, H., Wang, E., Liu, Z., Gao, D., Yuan, R., Sun, L., & Zhu, Y. (2015). A novel carbon nanotubes reinforced superhydrophobic and superoleophilic polyurethane sponge for selective oil–water separation through a chemical fabrication. J. Mater. Chem. A, 3, 266–273. <https://doi.org/10.1039/C4TA03945A>.

⁴⁷ Lü, X., Cui, Z., Wei, W., Xie, J., Jiang, L., Huang, J., & Liu, J. (2016). Constructing polyurethane sponge modified with silica/graphene oxide nanohybrids as a ternary sorbent. Chemical Engineering Journal, 284, 478–486. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.002>.

-
- ⁴⁸ Salehabadi, S., Seyfi, J., Hejazi, I., Davachi, Seyed M., Naeini, A. H. and Khakbaz, M. (2017), Nanosilica-decorated sponges for efficient oil/water separation: role of nanoparticle's type and concentration, Journal of Materials Science, 1-11, <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-017-0935-7>.
- ⁴⁹ Billmeyer, F. (2004). Ciencia de los polímeros. Barcelona: Reverté.
- ⁵⁰ Galtseva, O. V, Bordunov, S. V, Natalinova, N. M., & Mazikov, S. V. (2016). Improvement of the Quality of Water Purification from Hydrocarbons Using the Fibers from Recycled Thermoplastics. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 132(June), 12003. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/132/1/012003>.
- ⁵¹ Diez, G. (2007). Diseño estructural en arquitectura. Buenos Aires: Nobuko.
- ⁵² Goswami, A. (2003). Thin film fundamentals. New Delhi: New Age International.
- ⁵³ Wu, Lei and Zhang, Junping and Li, Bucheng and Wang, Aiqin, (2014), Magnetically driven super durable superhydrophobic polyester materials for oil/water separation, Polym. Chem., 5 (7), 2382-2390, doi: 10.1039/C3PY01478A.
- ⁵⁴ Atta, A. M., Brostow, W., Hagg Lobland, H. E., Hasan, A.-R. M., & Perez, J. M. (2013). Porous polymer oil sorbents based on PET fibers with crosslinked copolymer coatings. RSC Adv., 3(48), 25849–25857. <https://doi.org/10.1039/C3RA44759F>.
- ⁵⁵ Atta, A. M., Abdel-Rahman, A. H., & Hamad, N. (2012). Modification and Application of Poly(Ethylene Terephthalate) Nonwoven Fiber Using Octadecyl Acrylate and Acrylic Acid as Oil Sorbers. Journal of Dispersion Science and Technology, 33(10), 1492–1502. <https://doi.org/10.1080/01932691.2011.620859>.

⁵⁶ Atta, A. M., Brostow, W., Datashvili, T., El-Ghazawy, R. A., Lobland, H. E. H., Hasan, A.-R. M. and Perez, J. M. (2013), Porous polyurethane foams based on recycled poly(ethylene terephthalate) for oil sorption. *Polym. Int.*, 62: 116–126. doi:10.1002/pi.4325.

⁵⁷ Junaid Saleem, Chao Ning, John Barford, Gordon McKay, (2015), Combating oil spill problem using plastic waste, *Waste Management*, 44, 34-38, ISSN 0956-053X, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.06.003>.

⁵⁸ Jingya Wu, Alicia Kyoungjin An, Jiaxin Guo, Eui-Jong Lee, Muhammad Usman Farid, Sanghyun Jeong, (2016), CNTs reinforced super-hydrophobic-oleophilic electrospun polystyrene oil sorbent for enhanced sorption capacity and reusability, *Chemical Engineering Journal*, ISSN 1385-8947, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.010>.

⁵⁹ Daxiong Wu, Linlin Fang, Yanmin Qin, Wenjuan Wu, Changming Mao, Haitao Zhu, (2014), Oil sorbents with high sorption capacity, oil/water selectivity and reusability for oil spill cleanup, *Marine Pollution Bulletin*, 84, 263-267, <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.05.005>.

⁶⁰ A. Tanobe, V. O., Sydenstricker, T. H. D., Amico, S. C., Vargas, J. V. C. and Zawadzki, S. F. (2009), Evaluation of flexible postconsumed polyurethane foams modified by polystyrene grafting as sorbent material for oil spills. *J. Appl. Polym. Sci.*, 111: 1842–1849. doi:10.1002/app.29180.

⁶¹ Keshavarz, A., Zilouei, H., Abdolmaleki, A., & Asadinezhad, A. (2015). Enhancing oil removal from water by immobilizing multi-wall carbon nanotubes on the surface of

polyurethane foam. *Journal of Environmental Management*, 157, 279–286.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.04.030>.

⁶² Wu, D., Xu, F., Sun, B., Fu, R., He, H., & Matyjaszewski, K. (2012). Design and preparation of porous polymers. *Chemical Reviews*, 112(7), 3959–4015.
<https://doi.org/10.1021/cr200440z>

⁶³ Choi, S., Kwon, T., Im, H., Moon, D., Baek, D. J., & Seol, M. (2011). Supporting Information A polydimethylsiloxane (PDMS) sponge for the selective absorption of oil from water. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 3(12), 4552–4556.
<https://doi.org/10.1021/am201352w>.

⁶⁴ Veith, S. R., Pratsinis, S. E., & Perren, M. (2004). Aroma retention in sol-gel-made silica particles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(19), 5964–5971.
<https://doi.org/10.1021/jf049356a>.

⁶⁵ Li, H., Liu, L., & Yang, F. (2013). Oleophilic Polyurethane Foams for Oil Spill Cleanup. *Procedia Environmental Sciences*, 18(March), 528–533.
<https://doi.org/10.1016/j.proenv.2013.04.07>.

⁶⁶ Barrow, G., & Senent Pérez, S. (1977). *Química física para las ciencias de la vida*. Barcelona[etc.]: Reverté.

⁶⁷ Kittle, C. (1995). *Introducción a la física del sólido* (3rd ed.). Barcelona: Reverté.

⁶⁸ Callister, W. (2010). *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. Barcelona: Reverté.

⁶⁹ Ayora Ibáñez, C. (2004). Los sistemas terrestres y sus implicaciones medioambientales. España: Ministerio de Educación.

⁷⁰ Skoog, D., Holler, F., & Nieman, T. (2001). Principios de análisis instrumental. 5ta. Edición. Madrid: McGraw-Hill.

⁷¹ Valcárcel Cases, M., & Gómez Hens, A. (1988). Técnicas analíticas de separación. Barcelona: Reverté.